Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Azoderivate von Aryl-β-Naphthylaminen

sowie über

α,β-Naphtho-2,3-diaryl-1,2,3-triazoliumsalze

(Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Ausbleichvorgänge bei Azofarbstoffen aus Aryl-β-naphthylaminen)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

DOKTORWÜRDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT ZU MARBURG

VORGELEGT VON

GEORG WOLF

AUS MARBURG/L.

MARBURG 1934

DRUCK: JOH. HAMEL

Als Dissertation angenommen
am 17. Mai 1933
Berichterstatter: Prof. Dr. H. Meerwein
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1933

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

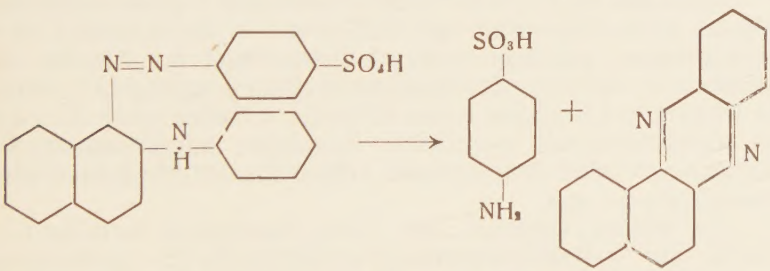
Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554414_0018

Allgemeiner Teil.

Der großen Bedeutung und Vielseitigkeit der Azinfarbstoffe entsprechend hat man für die Herstellung der einzelnen Vertreter dieser Gruppe die verschiedensten Wege beschritten. Gelegentlich technisch-wissenschaftlicher Arbeiten zur Gewinnung von Schwefelfarbstoffen möglichst rotstichiger Nüancen durch Schwefelschmelze von Azinfarbstoffen beschäftigte sich Krollpfeiffer[1]) mit der zuerst von O. N. Witt[2]) beobachteten Bildung von Naphthophenazinen bei der Einwirkung von Säuren auf Azoverbindungen von Aryl-β-naphtylaminen. So konnte Witt z. B. [Benzol-sulfonsäure-(1)-<4 azo 1>-[N-phenylnaphthylamin-(2)] durch Kochen mit verd. Schwefelsäure quantitativ in ang. Naphthophenazin und Sulfanilsäure spalten:



In dieser leicht eintretenden und glatt verlaufenden Reaktion vermutete Witt die Ursache für die außerordentliche Lichtunechtheit der von ihm durch Kupplung von Diazobenzol- bezw. Diazotoluolsulfosäuren mit Phenyl-, Tolyl- und Xylyl-β-Naphthylamin gewonnenen Azofarbstoffe. Eine Nachprüfung dieser Annahme durch Untersuchung der durch Belichtung ausgebleichten Ausfärbungen seitens Witt erfolgte nicht. Im Rahmen seiner Untersuchungen beobachtete Krollpfeiffer bei Acylierungsversuchen an Azoderivaten von Aryl-β-naphthylaminen bei Verwendung von Benzoylchlorid neben dem entsprechenden Benzoyl-

[1]) Persönliche Mitteilung.
[2]) B. 20, 571 u. 578 (1887); vgl. ferner: Lesser, B. 27, 2363 (1894); D. R. P. 82240 (Frdl. 4, 392); Fierz u. Sallmann; Helv. Chim. Acta V, 561 (1922).

azokörper Bildung farbloser, wasserlöslicher, in Lösung stark fluoreszierender Salze, deren wässrige Lösung beim Behandeln mit Alkalisulfiden den ursprünglichen Azokörper wieder abschieden. Da die so erhaltenen Salze in wässriger Lösung z. T. auf Textilfasern aufziehen, bestand die Möglichkeit, ein neues Verfahren zur Erzeugung von Entwicklungsfarbstoffen der Azogruppe durch Nachbehandlung mit einem Schwefelnatriumbad zu schaffen. Aus diesem Grunde habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Kroll-pfeiffer die Einwirkung verschiedener Säurechloride, speziell die des Benzoylchlorids, auf Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen näher untersucht.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf 1-Benzoazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) unter den verschiedensten Bedingungen (bei Zimmertemperatur, Kochen unter Rückfluß, Erhitzen unter Druck) entstand in keinem Falle ein wasserlösliches Reaktionsprodukt, dessen wässrige Lösung beim Behandeln mit Ammonsulfid den Azokörper wieder ausschied. Dagegen trat beim Erhitzen von 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid heftige Reaktion ein. Die zunächst dunkelrote Lösung des Azokörpers verfärbte sich und schied nach kurzem Sieden das wasserlösliche Salz in feinen, noch schwach orangestichig gefärbten Nädelchen aus.

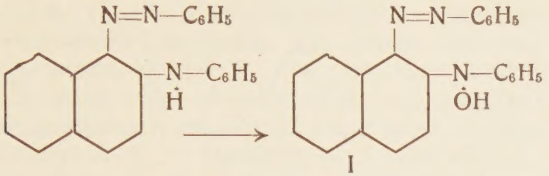
Nun hatte Th. Zincke[1]) das 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation mit Bichromat in ein Chromat überführen können, aus dem er durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure ein Chlorid der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}N_3Cl$ erhielt. Die wässrigen Lösungen dieses Chlorids schieden nach Zincke und Mitarbeitern bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub, Natriumamalgam oder Ammonsulfid 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wieder aus.

Der nähere Vergleich des durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-phenyl-naphthylamin-(2) gewonnenen wasserlöslichen Produktes mit dem von Zincke durch Oxydation mit Bichromat aus dem Azokörper erhaltenen Salz ergab in der Tat die Identität beider Substanzen.

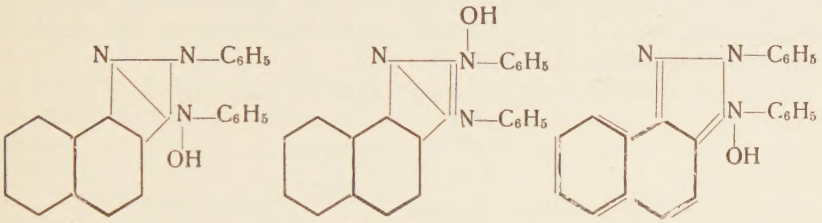
Die diesen Salzen zu Grunde liegende Base, die nicht isoliert werden konnte, unterscheidet sich von dem Ausgangsazokörper durch ein Mehr von einem Sauerstoffatom. In der erwähnten Reihe von Arbeiten kommt Zincke zu der Ansicht, daß bei der Einwirkung des Kaliumbichromats auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) durch Oxydation des Wasserstoffatoms der sekundären Amidogruppe zunächst das labile Zwischenprodukt I

[1]) B 20, 1174 (1887) sowie B. 23, 1315 (1890); weiter Zincke u. Matthes: B. 23, 1325 (1890) u. B. 28, 328 (1895), ferner Dissertationen: Ludwig Schmidt, Marburg (1893), Willis Marshall, Marburg (1895).

entsteht, das sich zu der den isolierten Salzen zu Grunde liegenden Base umlagert, für die er die Formeln II—IV diskutiert.

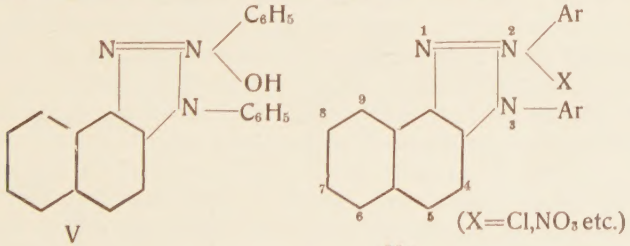


I



II III IV

Ist die chinoide Formulierung IV wegen der fehlenden Farbe dieser Verbindungen kaum anzunehmen, so könnte mtt größerem Recht als die Annahme der Drei- und Vierringe der Formeln II und III doch wohl noch das Symbol V in Betracht gezogen werden. Diese Formulierung berücksichtigt Zincke merkwürdigerweise nicht. Für eine definitive Festlegung der Konstitution dieser Verbindungen fehlen allerdings noch heute die Unterlagen. Mit allem Vorbehalt wird aber im Folgenden immer die dem Symbol V entsprechende Formulierung Va benutzt und die Salze als α, β-Naphtho-2, 3-diaryl-1, 2, 3-triazoliumsalze bezeichnet werden, wobei die Bezifferung entsprechend der bei den Naphthotriazolen üblichen durchgeführt ist.[1])

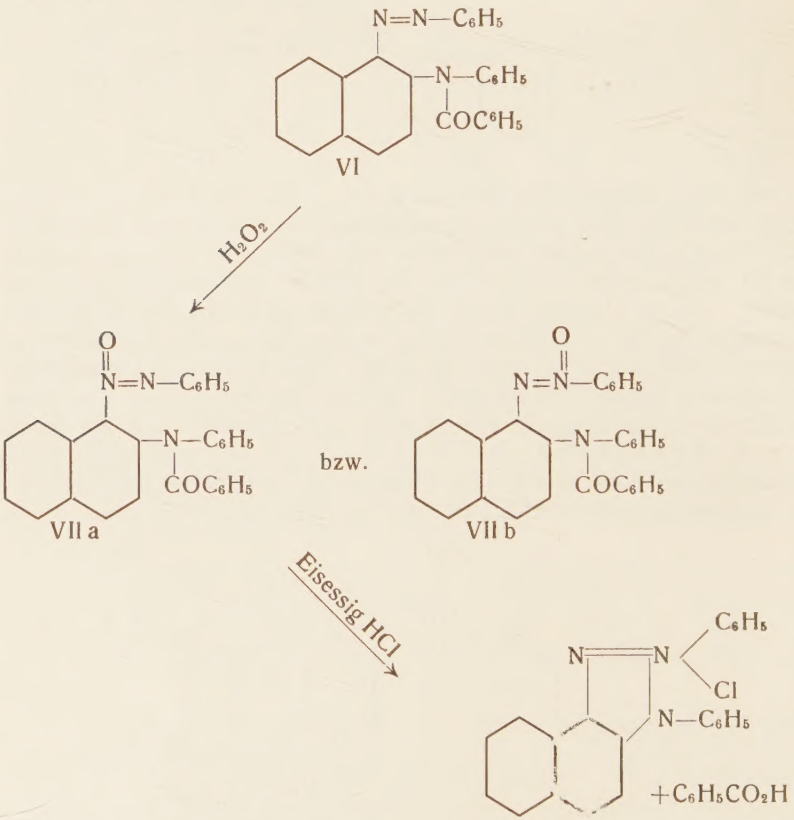


V Va

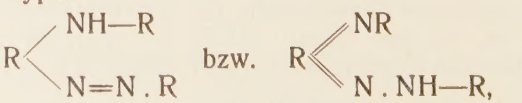
Daß bei der Ueberführung der Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen in die entsprechenden Triazoliumsalze das Vorhandensein des freien Wasserstoffs der sekundären Amidogruppe erforderlich ist, konnte durch einen in Analogie zu der von Zincke gegebenen Vorschrift mit 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-

[1]) Meyer-Jacobson II 3, 588 (1920).

naphthyl-amin-(2) durchgeführten Versuch belegt werden, bei dem es nicht gelang, ein α, β-Naphtho-2, 3-diphenyl-1, 2, 3-triazoliumchromat zu erhalten. Bei Verwendung von Hydroperoxyd als Oxydationsmittel erhielt ich aus dem 1-Benzola-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) VI ein 1-Benzol-azoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) VII (a oder b), das beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig unter Druck bei Abspaltung von Benzoesäure in α, β-Naphtho-2, 3-diphenyl-1, 2, 3-triazoliumchlorid überging; eine Umwandlung, in der die beträchtliche Neigung zur Bildung von Triazoliumsalzen aus Azoderivaten der Aryl-β-naphthylamine zum Ausdruck kommt.



Die Verallgemeinerung von Zincke[1]), daß alle Verbindungen vom Typus



[1]) B. 28, 330 (1895).

worin R ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein kann, und worin die stickstoffhaltigen Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Oxydation in die entsprechenden Triazoliumsalze übergehen, trifft aber nicht zu. Als Stütze für diese Verallgemeinerung sah Zincke die von v. Pechmann[1]) beobachteten Oxydationen von Formacylverbindungen zu Tetrazoliumverbindungen an. Aber schon bei der Oxydation von einfachen Homologen des 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamins (2) und noch viel mehr bei entsprechenden Derivaten des α, β-Dinaphthylamins liefert die Zincke'sche Methode auch nicht annähernd so günstige Resultate wie beim 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).[2]) Schon die Ueberführung von Azoderivaten der Alkyl-β-naphthylamine in entsprechende Triazoliumsalze gelingt nach meinen Versuchen nicht mehr, selbst nicht nach einem von Krollpfeiffer[3]) angegebenen Verfahren, das bei Azoderivaten von Aryl-β-naphthylaminen in Fällen, wo die Zincke'sche Methode auf Schwierigkeiten stößt, glatt zum Ziele führt. Mit guter Ausbeute zu Triazoliumverbindungen oxydierbar sind bis jetzt nur Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen. Schon die Ueberführung von o-Azokörpern der Diphenylaminreihe bewirkt, wie Krollpfeiffer und Walbrecht neuerdings für das 2-Benzolazo-4, 4'-Ditolylamin zeigen konnten, wesentlich größere Schwierigkeiten.

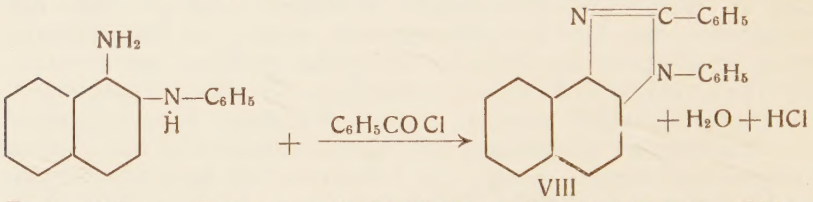
Auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid wird also, wie im Vorstehenden bereits gesagt, das 1-Benzola o-N phenylnaphthylamin-(2) zum entsprechenden Triazoliumchlorid VI (X=Cl) oxydiert. Ein in einer Stickstoffatmosphäre angestellter Versuch zeigte, daß für diese Oxydation der Luftsauerstoff nicht in Frage kommt. Der Oxydation müßte also irgend eine Reduktion parallel gehen. Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurde daher versucht, weitere Umwandlungs- bzw. Spaltprodukte des Azokörpers aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Triazoliumchlorid zu isolieren. Zuvor versuchte ich noch — da bei der Reaktion neben Chlorwasserstoff auch Stickstoff entweicht, — festzustellen, ob eine konstante Beziehung zwischen der Menge gebildeten Triazoliumchlorids und der Menge des entweichenden Stickstoffs besteht. Einen eindeutigen Rückschluß auf den Reaktionsverlauf ließen aber die erhaltenen Werte nicht zu. Deshalb wurde in längeren Versuchsreihen schließlich ein Trennungsgang für die im Benzoylchlorid gelöst gebliebenen Reaktionsprodukte ausgearbeitet:

Das heiß vom ausgeschiedenen Triazoliumchlorid abgetrennte Benzoylchlorid schied beim Erkalten geringe Mengen eines schwach orangestichigen, kristallisierten Produktes (d) aus. Die Mutterlauge hiervon gab auf Zusatz von abs. Aether eine orangefarbene Fällung (e). Das Filtrat von dieser Fällung wurde solange vorsichtig mit einer abs. ätherischen Chlorwasserstofflösung versetzt, als noch ein Nieder-

[1]) B. 27, 2920 (1894).
[2]) Dissertation Paul Matthes, Marburg (1889).
[3]) Deutsche Patentanmeldung, K. Nr. . . . .

schlag (f) entstand. Alle drei Fällungen enthielten neben geringen Mengen Triazoliumchlorid als der Menge nach stark überwiegenden Hauptbestandteil ein aus Alkohol oder Essigsäureanhydrid in farblosen, seidigen, verfilzten Nadeln kristallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 207.5-208.5°. In das ätherische Filtrat von Fällung (f) wurde trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, worauf sich nach einigem Stehen wenig ang. Naphthophenazin in Form seines braungelb gefärbten Hydrochlorids abschied. Zwecks weiterer Aufarbeitung wurde der Aether verdampft, das überschüssige Benzoylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, wie Seite 26 beschrieben, weiter verarbeitet.

Die Elementaranalyse des bei 207.5-208.5° schmelzenden Produktes ergab die Summenformel $C_{23}H_{15}N_2Cl$, welcher Zusammensetzung ein monochloriertes Diphenyl-naphthimidazol entsprechen würde. Die Bildung eines 1,2-Diphenyl-α,β-naphthimidazols VIII wäre beim Auftreten von N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1,2) als Zwischenprodukt ohne weiteres verständlich.



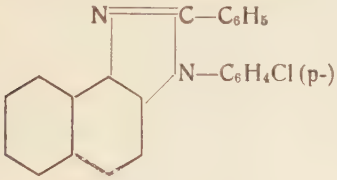
VIII

Festzustellen wäre nur noch die Stellung des eingetretenen Chloratoms. Daß Reduktionen in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu chlorierten Produkten führen können, ist bekannt.[1]) Das Auftreten von p-Chloranilin unter den Einwirkungsprodukten von konz. Salzsäure auf Azobenzol haben schon Schmitt u. Siepermann beobachtet.[2]) P. Jacobson[3]) schreibt in seiner Arbeit: „Ueber Veränderungen von Azokörpern durch Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung", daß es bekannt ist, „daß Halogenwasserstoffsäuren auf Azobenzol bei höherer Temperatur zugleich reduzierend und hologenierend einwirken können".

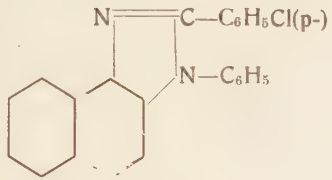
Für Vergleichszwecke wurde zunächst durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) das 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidiazol VIII dargestellt, das bereits früher bei Kondensation von Benzaldehyd mit N²-Phenyl-naphthylen-diamin-(1.2) von O. Fischer[4]) erhalten worden war. Ferner wurden unter Verwendung von N²-[p-Chlorphenyl]-naphthylendiamin-(1.2) und Benzoylchlorid sowie von N²-Phenyl-naphthylendamin-(1.2) und

[1]) Beilstein und Kuhlberg, A. 156, 81 (1870) — Jannasch, A. 176, 55 (1875) — Gabriel und Stelzner, B. 29, 306 (1896) — Stoermer und Franke, B. 31, 754 (1898) — Kock B. 20, 1567 (1887) — Bamberger, B. 35, 3697 (1902).
[2]) J. prakt. Chem. (2) 19, 134 (1879).
[3]) A. 367, 304 (1909).
[4]) B. 25, 2829 (1892).

p-Chlorbenzoylchlorid die in den Phenylgruppen monochlorierten Imidazole IX und X dargestellt.

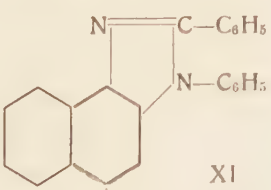


IX



X

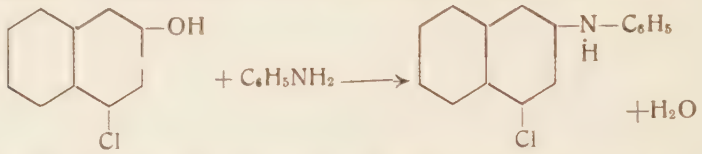
Das ganze Verhalten dieser beiden Verbindungen ließ keinen Zweifel darüber aufkommen, daß in dem bei 207.5-208.5° schmelzenden Produkt ein monochloriertes 1.2-Diphenyl-α,β-naphtimidazol vorliegt, das aber, wie die Schmelzpunkte von Mischproben ergaben, mit keiner der Verbindungen identisch ist. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-[p-Chlorphenyl]-naphthylamin-(2) konnte ich aus dem Reaktionsgemisch ein zweifach chloriertes Naphthimidazolderivat isolieren. Erfolgte der Eintritt des zweiten Chloratoms hierbei in die Chlorphenylgruppe, so wäre nicht einzusehen, warum bei Verwendung des 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamins (2) nicht auch dieses zweifach chlorierte Derivat gebildet wird. Die Chlorierung des aus dem Molekül des Benzoylchlorids stammenden Phenylrestes unter den bei der Reaktion herrschenden Verhältnissen ist sehr wenig wahrscheinlich. Mit dem 1-Phenyl-2-(p-Chlorphenyl)-α,β-naphthimidazol (X) ist das erhaltene Monochlor-1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol (Smp. 207.5-208.5°), wie der Vergleich zeigte, jedenfalls nicht identisch. Nach allem wird der Eintritt des Chloratoms höchstwahrscheinlich in den Naphthalinkern erfolgt sein. Chlorierungsversuche an 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol durch Einwirkung von Sulfurylchlorid führten zu dem bei 208° schmelzenden Produkt, ohne daß damit aber eine Aussage über die Stellung möglich wäre. Als wahrscheinlichster Ort kommt die 4-Stellung des Naphthalinringes in Betracht, sodaß dem bei 207.5-208.5° schmelzenden Produkt die Konstitution XI zuzuschreiben wäre.



XI

Versuche zur Synthese dieses Naphthimidazols aus N²-Phenyl-naphthylendiamin (1,2)-chlor-(4) scheiterten an der Gewinnung des 4-Chlor-2-phenyl-naphthylamins. Dieses sollte nach der von

Knoevenagel[1]) angegebenen Methode zur Darstellung von Aryl-naphthylaminen durch Kondensation von 4-Chlor-2-naphthol mit Anilin in Gegenwart von etwas Jod dargestellt werden.



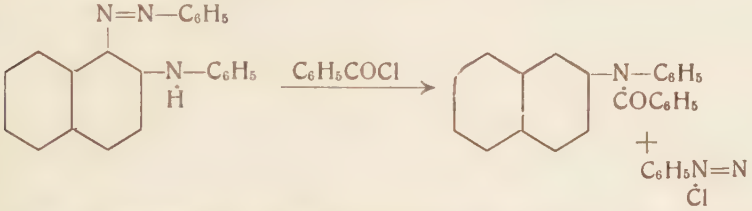
Leider hatten aber entsprechend durchgeführte Versuche nicht den gewünschten Erfolg.

Die Aufarbeitung des durch Vakuumdestillation vom überschüssigen Benzoylchlorid befreiten verbleibenden Rückstandes der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) geschah durch Aufnehmen mit Aether und fraktionierte Kristallisation der ätherischen Lösung. Auf diese Weise konnten als weitere Reaktionsprodukte rein erhalten werden: Dibenzoylanilin, Benzanilid und Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin. Zuletzt hinterblieb nach völligem Verdampfen des Aethers Benzoesäure-anhydrid. Zur bequemen Abtrennung kann man das ausgeschiedene rohe Gemisch von Dibenzoyl-anilin, Benzanilid und Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin mit siedender methylalkoholischer Kalilauge behandeln, wobei das Dibenzoyl-anilin in Benzanilid, das Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin in Phenyl-β-naphthylamin übergeht. Letzteres ließ sich entgegen den Angaben von Claus und Richter[2]) gelegentlich der von diesen Autoren durchgeführten Verseifungsversuche am Benzoyl-phenyl-β-naphthylamin ohne besondere Schwierigkeiten isolieren. Das durch Wasserzusatz abgeschiedene Gemisch von Benzanilid und Phenyl-β-naphthylamin wurde nach dem Trocknen mit Aether aufgenommen, wobei die Hauptmenge Benzanilid zurückblieb. Aus dem ätherischen Filtrat wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Phenyl-β-naphthylamin als Hydrochlorid gefällt. Aus dem Filtrat hiervon wurden noch die in Lösung gegangenen kleinen Mengen Benzanilid durch Verdampfen des Aethers gewonnen.

Wären nur das chlorierte 1. 2-Diphenyl-α, β-naphthimidazol und Benzanilid als Hauptprodukte neben dem α, β-Naptho-2. 3-diphenyl-1. 2. 3-triazoliumchlorid gebildet, so könnte der Reaktionsmechanismus als eine Disproportionierung des 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamins-(2) unter dem Einfluß des Benzoylchlorids bei gleichzeitiger Chlorierung des einen, durch Reduktion erhaltenen Spaltstückes gedeutet werden. Die Entstehung geringer Mengen salzsauren ang. Naphthophenazins durch Säurespaltung des Azokörpers wäre als gleichzeitig verlaufende Nebenreaktion ohne

[1]) J. prakt. Chem. 89, 1 ff.
[2]) B. 17, 1591 (1884).

weiteres verständlich. Die Auffindung des Benzoyl-phenyl-β-naphthylamins-(2) und die Abspaltung von Stickstoff fügen sich aber nicht in ein solches Reaktionsschema ein. Hinzu kommt noch, daß bei sorgfältigster Untersuchung der gasförmig entweichenden Produkte Benzol kondensiert und mit Sicherheit identifiziert werden konnte. Die weitere Beobachtung, daß bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2), wie weiter unten beschrieben ist, Benzoldiazoniumchlorid abgespalten wird, spricht dafür, daß der Azokörper auch unter dem Einfluß des siedenden Benzoylchlorids Benzoldiazoniumchlorid abspaltet. Ob diese Spaltung sich nach dem rein formal möglichen Schema nachstehender Gleichung vollzieht, konnte noch nicht entschieden werden.



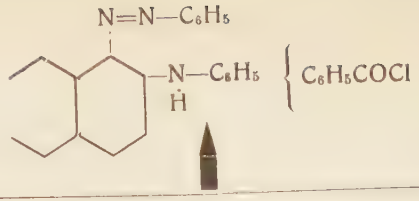
Das gebildete Benzoldiazoniumchlorid könnte dann, indem es selbst zu Benzol und Stickstoff reduziert wird, noch unveränderten Azokörper zum α, β-Naphto-2. 3-diphenyl-1. 2. 3-triazoliumchlorid oxydieren. Die oxydierende Wirkung von Diazoniumverbindungen ist ja seit langem bekannt durch die übliche Entamidierungsmethode: Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol, wobei letzterer zum Acetaldehyd oxydiert wird, während an Stelle der Diazoniumgruppe ein Wasserstoffatom tritt. Des weiteren hat erst in jüngster Zeit A. Quilico[1]) wieder in einer Reihe von Arbeiten auf die kräftige Oxydationswirkung der Diazohydrate bzw. deren Salze hingewiesen. So gelang ihm bei Verwendung von p-Nitro-benzoldiazoniumsulfat die Oxydation von Alkohol zu Glyoxal sowie von Propenylverbindungen zu den entsprechenden Aldehyden. Mit Benzoldiazoniumsulfat konnte er Pyrrol zu Pyrrolschwarzverbindungen oxydieren. Entsprechende Versuche meinerseits, das 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit Benzoldiazoniumchlorid zum Triazoliumchlorid zu oxydieren, lieferten zwar nie mehr als Spuren Triazoliumchlorid, bewiesen aber die prinzipielle Möglichkeit einer oxydativen Einwirkung. Auch ein Zusatz von Benzoldiazoniumchlorid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Azokörper führte zu keiner eindeutigen Ausbeutesteigerung an Triazoliumchlorid. Man muß also annehmen, daß das unter den Reaktionsbedingungen sich bildende Diazoniumsalz im Augenblick seiner

[1]) z. B. Gazz. chim. Ital. 61, 326 (1931); C 31 II 1127. (daselbst weitere Literaturangaben.)

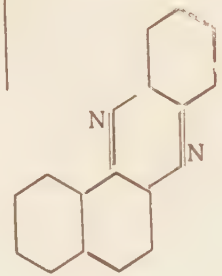
Entstehung bessere Reaktionsmöglichkeiten besitzt. Anhaltspunkte dafür, ob nicht die Bildung des Benzoyl-phenyl-β-naphthylamins auf Abspaltung und Reduktion von Diazoniumchlorid des Benzoyl-phenyl-β-naphthylamins zurückzuführen ist, konnten nicht gefunden werden. Daß auf keinen Fall der bei der Einwirkung siedenden Benzoylchlorids durch primär z. T. sicher eintretende Benzoylierung freiwerdende Chlorwasserstoff mit noch unverändertem Azokörper unter Triazoliumchloridbildung reagiert, bewies ein Versuch, bei welchem durch das siedende Benzoylchlorid gleichzeitig Chlorwasserstoff durchgeleitet wurde; unter diesen Umständen erfolgte Spaltung in ang. Naphthophenazin und Benzanilid. Nach Zincke und Lawson (l. c.) tritt beim Kochen der mit konz. Salzsäure versetzten Lösung des Benzolazo-N-phenyl-β-naphthylamins in Eisessig glatter Zerfall in ang. Naphthophrnazin und Anilin ein; nach meinen Beobachtungen sogar schon beim Stehen einer chlorwasserstoffhaltigen ätherischen Lösung des Azokörpers bei Zimmertemperatur.

Diese Azinspaltung wird ebenfalls zur Hauptreaktion, wenn Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) einwirkt; so waren z. B. nach drei Monate langem Stehen 75% des Azokörpers in Benzanilid und angulares Naphthophenazin übergegangen, während α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid nur in gerade nachweisbaren Spuren gebildet war.

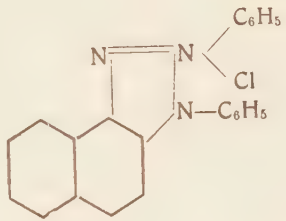
Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo N-phenyl-naphthylamin-(2) führt also je nach der Reaktionstemperatur zum ang. Naphthophenazin oder zum α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid als Hauptprodukt. Mit den gleichzeitig gebildeten, bisher identifizierten Nebenprodukten ergibt sich für den Reaktionsverlauf folgender Zusammenhang:



Zimmertemperatur

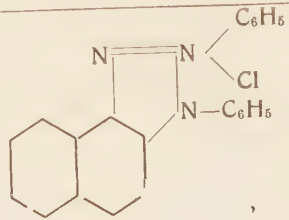


$C_6H_5NH{\cdot}COC_6H_5$,

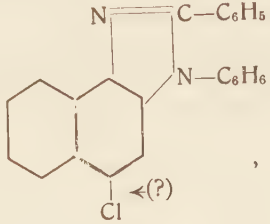


Spuren.

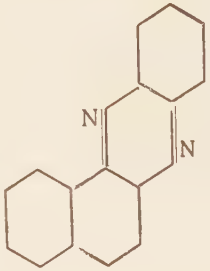
Kochen unter Rückfluß



,



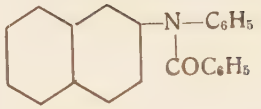
,



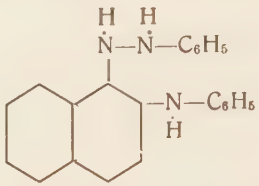
$(C_6H_5CO)_2NC_6H_5$,
$C_6H_5CO{\cdot}NHC_6H_5$,
$(C_6H_5CO)_2O$,

C_6H_6,
HCl,
N_2.

,



Versuche, die dem 1-Benzolazo-N-pheny-naphthylamin-(2) entsprechende Hydrazoverbindung XII darzustellen, um ihr Verhalten gegenüber Benzoylchlorid und Clorwasserstoff zu studieren, verliefen



XII

leider erfolglos.

Um nun den Einfluß des bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Azokörper auftretenden freien Chlorwasserstoffs möglichst zurückzudrängen und um für die Benzoylierung günstigere Verhältnisse zu schaffen, wurde der Reaktionsverlauf noch in Gegenwart von Pyridin untersucht. Einwandfrei konnte auch unter diesen Umständen nach ca. 3 Monate langem Stehen eines Ansatzes bei Zimmertemperatur die Bildung von α,β-Naphtho-2.3diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid, wenn auch nur in sehr geringer Menge, nachgewiesen werden. Erhitzte man dagegen den Ansatz ca. eine halbe Stunde im Oelbad auf rund 160°, so konnten bei der Aufarbeitung ca. 35% des Azokörpers in Form seiner Benzoylverbindung abgeschieden werden, daneben waren auch auch stets beträchtliche Mengen Triazoliumsalz gebildet. An weiteren Reaktionsprodukten wurden bei diesen Versuchen noch noch isoliert: ang. Naphthophenazin, Benzanilid, (bisweilen auch Dibenzoylanilin), monochloriertes 1.2-diphenyl-α,β-naphthimidazol (Smp. 208°) und eine chlorhaltige Substanz vom Zersetzungspunkt 328-330°. Aus der Ueberführbarkeit der letzteren in ein halogenfreies Nitrat, Chromat und Pikrat folgt, daß es sich hier um ein Chlorid handelt. Die in größerer Anzahl ausgeführten Elementaranalysen ergaben allerdings noch keine eindeutigen Werte für die Zusammensetzung der diesen Salzen zugrunde liegenden Base. Wahrscheinlich findet die Bildung dieses Clorids unter Eintritt eines Benzoylrestes statt. Jedenfalls konnte bei Verwendung von p-Chlorbenzoylchlorid ein entsprechendes chlorhaltiges Pikrat isoliert werden. Versuche, das Chlorid vom Zerzetzungspunkt 328-330° durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid in Abwesenheit oder Gegenwart von Pyridin zu gewinnen, oder die Ausbeute daran durch Anwendung größerer Mengen des Pyridin-Benzoylchlorid-Gemisches unter sonst gleichen Bedingungen zu erhöhen, hatten keinen Erfolg, ebenso nicht die Verwendung von 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) als Ausgangsmaterial.

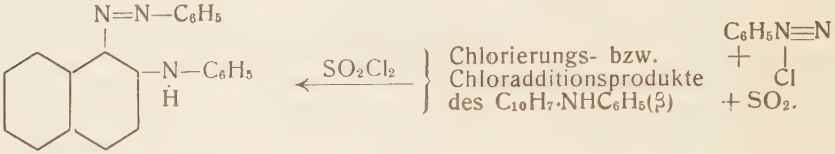
Zusammenfassend kann man sagen, daß bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-phenyl-napthhylamin-(2) je nach der Reaktionstemparatur zur Hauptsache α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid oder ang. Naphthophenazin gebildet wird. In

der Hitze findet zur Hauptsache einerseits reduktive Spaltung des Azokörpers bis zu den entsprechenden Aminen und ihren Entamidierungsprodukten, andererseits Oxydation zum α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-trazoliumchlorid statt. Bei Zimmertemparatur tritt dieser Reaktionsverlauf gegenüber der Spaltung des Azokörpers in ang. Naphthophenazin und Anilin vollkommen zurück. Der Reaktionsmechanismus ist bei der Kompliziertheit seines Verlaufs und wegen der Unmöglichkeit einer quantitativen Aufarbeitung und Trennung der einzelnen Reaktionsprodukte noch nicht restlos geklärt worden. Mit einiger Sicherheit kann man aber annehmen, daß abgespaltene Diazoniumverbindungen noch unveränderten Azokörper oxydieren, wobei ihre Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird.

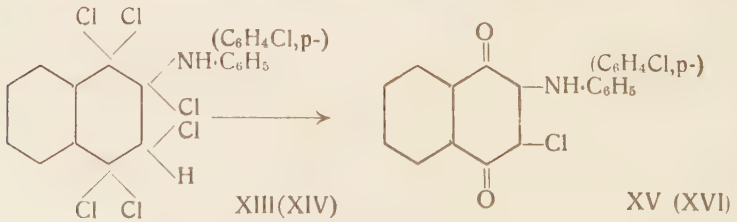
Nach der Beobachtung, daß die Einwirkung von Acetylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) nicht zur Bildung von α, β-Naphtho-2. 3-diphenyl-1. 2. 3-triazoliumchlorid führt, war es von Interesse festzustellen, welche Vorbedingungen konstitutiver Art für ein Säurechlorid erfüllt sein müssen, damit Triazoliumsalzbildung eintritt. Bei einigen orientierenden Versuchen in dieser Richtung fand ich beim Sulfurylchlorid ein völlig abweichendes Verhalten, dessen näheres Studium eingehendere Untersuchungen über die Wirksamkeit anderer Säurechloride zurücktreten ließ. Daß die Einwirkung von chlorsubstituiertem Benzoylchlorid Triazoliumsalzbildung bewirkte, war erwartungsgemäß selbstverständlich, wobei dem angenommenen Reaktionsmechanismus entsprechend das gleiche Triazoliumchlorid wie von unsubstituiertem Benzoylchlorid gebildet wird. Bei Verwendung von Phenylessigsäurechlorid sowie von Phosphoroxychlorid ließ sich Triazoliumsalzbildung nicht nachweisen. Bei letzterem trat selbst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß keine Einwirkung ein, während halbstündiges Erhitzen unter Druck auf 190—200° Azinspaltung des Azokörpers bewirkte. Geringe Mengen Triazoliumchlorid ließen sich bei der Einwirkung von Thionylchlorid und Crotonylchlorid nachweisen. Besonders begünstigt scheint aber die Triazoliumchloridbildung bei Anwendung von p-Toluolsulfochlorid zu sein. Läßt man dieses auf in Xylol gelöstes 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) einwirken, so verschwindet nach längerem Sieden unter Rückfluß die Farbe der Lösung und nach 24-stündigem Sieden hatten sich etwa 70% des Azokörpers als α, β Naphtho-2. 3-diphenyl-1. 2. 3-triazolium-[p-toluol-sulfonat] abgeschieden. Vielleicht gewährt eine spätere eingehendere Bearbeitung der Einwirkung der Chloride aromatischer Sulfosäuren auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) weitere Einblicke in die Art des Reaktionsverlaufs.

Ganz anders liegen, wie schon erwähnt, die Verhältnisse bei Anwendung von Sulfurylchlorid. In diesem Falle wird keine Spur

Triazoliumchlorid gebildet. Die Einwirkung erfolgt selbst in der Kälte augenblicklich sehr heftig und führt unter Abspaltung von Benzoldiazoniumchlorid zu Chlorierungs- bzw. Chloradditionsprodukten des Phenyl-β-naphthylamins:



Während das abgeschiedene Benzoldiazoniumchlorid neben seiner Kupplungsfähigkeit durch Verkochen zum Phenol und Identifizierung des letzteren als Benzoat charakterisiert werden konnte, gelang es trotz vielfacher Bemühungen nicht, ein einheitliches chlorhaltiges Spaltprodukt zu isolieren. Die Behandlung dieser Präparate mit einer Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig bei Wasserbadtemperatur führte in geringer Ausbeute zu einem Gemisch von 2-Anilino-3-chlor-α naphthochinon (XV) und 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-α-naphthochinon (XVI). Eine Substanz vom gleichen Verhalten wie das chlorhaltige Spaltprodukt aus 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) konnte erhalten werden durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenyl-β-naphthylamin. Nach an verschiedenen Präparaten ermitteltem Chlorgehalt liegen auch hier Gemische höherer Chloradditions- bzw. Substitutionsprodukte vor. Da durch die Bildung des 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-α-naphthochinons der Eintritt von Chlor auch für die p-Stellung der Phenylamido-Gruppe bewiesen ist, wurde auch noch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1-Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthylamin-(2) untersucht. Die hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte lieferten bei der Behandlung mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig einheitliches 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-α-naphthochinon. Es müssen demnach in dem chlorhaltigen Spaltprodukt Substanzen enthalten sein, die bei der geschilderten Behandlung in die entsprechend chlorierten Anilino-α-naphthochinone übergehen.



Ob es sich hierbei um Verbindungen vom Typ XIII oder XIV handelt oder ob die chlorierten Anilino-naphtho-chinone durch einen anderen Reaktionsverlauf entstehen, war noch nicht zu

entscheiden, da die Hauptmenge des chlorhaltigen Ausgangsproduktes in sehr unerquickliche, verharzte Produkte überging, aus denen sich bisher keine wohl charakterisierten Substanzen isolieren ließen. Sulfurylchlorid wirkt also lediglich chlorierend auf Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen ein.[1])

Bei vorsichtiger Einwirkung von elementarem Chlor auf in Eisessig suspendiertes 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) konnte ich ebenfalls ein chloriertes Zwischenprodukt fassen, das beim Behandeln mit Natriumacetat-Eisessig geringe Mengen chlorierter Anilino-naphthochinone lieferte. Die Abspaltung von Benzoldiazoniumchlorid-4-carbonsäure bei der Einwirkung von elementarem Chlor auf [Benzol-carbonsäure-(1)]-<4 azo 1>-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] hat bereits W. Marshall[2]) beobachtet; das zweite Spaltprodukt mit dem β-Phenyl-naphthylamin-rest konnte er wegen großer Verharzung nicht isolieren.

Abspaltungen von Diazoniumverbindungen aus Substanzen mit der Azogruppe werden zumeist durch Einwirkung von Salpetersäure erreicht.[3]) Da, wie beschrieben, 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in ang Naphthophenazin und Anilin gespalten wird, war es interessant festzustellen, ob unter dem Einfluß von Salpetersäure ebenfalls Azinspaltung oder aber Abspaltung von Benzoldiazoniumnitrat stattfinden würde. Erhalten wurde bei der Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig suspendierten Azokörper lediglich ein vierfach nitriertes β-Phenyl-naphthylamin, das auch bei analoger Behandlung aus dem in der Phenylazo-Gruppe p-chlor-substituierten Azokörper gebildet wird. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen tritt somit die Azinspaltung gegenüber der Abspaltung von Aryldiazoniumnitrat vollkommen zurück.

Die Bildung von α, β-Naphtho-2. 3-diaryl-1. 2. 3-triazoliumchloriden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen kommt als Herstellungsverfahren wegen der geringen Ausbeute natürlich nicht in Betracht; eher empfiehlt sich schon statt Benzoylchlorid die Verwendung von p-Toluolsulfochlorid. Die Zincke'sche Methode der Oxydation mit Chromsäure führt nur im Falle des 1-Benzolazo N-phenyl-naphthylamins-(2) glatt zum entsprechenden Triazoliumchromat, das dann durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in das Chlorid übergeführt werden kann. In allen anderen Fällen arbeitet die Methode auch

---

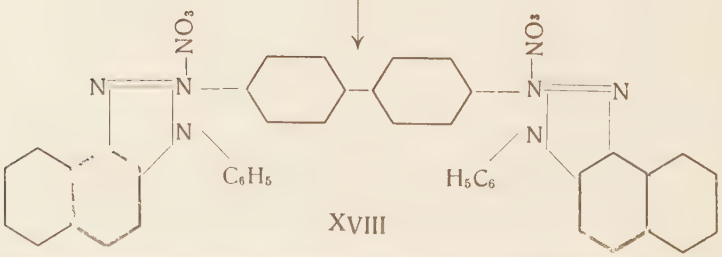
[1]) Die chlorierende Wirkung des Sulfurylchlorids ist seit langem bekannt, vgl. hierzu die Literaturzusammenstellung in: Houben-Weyl „Arbeitsmethoden der org. Chemie." Bd. 3, 824; 2. Aufl. (1923).

[2]) W. Marshall, Dissertation Marburg 1895, 11.

[3]) siehe Houben-Weyl, „Arbeitsmethoden d. org. Ch." Bd. 4, 599. 2. Auflage (1924).

nicht annähernd so günstig,[1]) sodaß in der Regel bei vorsichtigstem Arbeiten — z. T. ist Arbeiten mit kleinen Ansätzen erforderlich — jeweils nur unzureichende Mengen von Triazoliumsalzen gewonnen werden können. Diese besitzen aber in zweierlei Richtung ein gewisses Interesse: Einmal üben sie, wie schon Binz[2]) fand, im Organismus eine das Großhirn lähmende Wirkung aus, zum andern bestand auch nach dem Vorschlag von Krollpfeiffer die Möglichkeit, sie als wasserlösliche Zwischenprodukte zur Erzeugung wasserunlöslicher Azofarbstoffe auf Textilfasern zu verwenden. Schon Zincke hat sich mit seinen Schülern vergeblich bemüht,[3]) 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit anderen Oxydationsmitteln zum α, β-Naphtho-2. 3-diphenyl-1. 2. 3-triazoliumsalz zu oxydieren. Krollpfeiffer gelang es, durch Anwendung von salpetriger Säure und ihren Verbindungen als Oxydationsmittel unter bestimmten Bedingungen ein bequemes Verfahren für die Herstellung dieser Triazoliumsalze zu schaffen. Auch in Fällen, wo die Oxydation mit Chromsäure nicht glatt oder kaum zum Ziele führt, ist dieses Verfahren mit bestem Erfolg anwendbar. Auf diese Weise gelang glatt die Oxydation des durch Kupplung von tetrazotiertem Benzidin mit Phenyl-β-naphthylamin gewonnenen Diazofarbstoffs XVII zum entsprechenden Bis-Triazoliumsalz XVIII.

XVII



XVIII

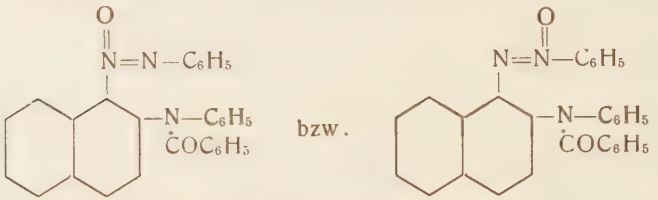
Wie erwartet, besitzt letzteres direkte Verwandtschaft zur Baumwollfaser, auf die es unter schwach grünlichgelber Färbung aufzieht.

[1]) Paul Matthes, Dissertation Marburg 1889, S. 17.
[2]) B. 23, 1324 (1890).
[3]) Ludwig Schmidt, Dissertation Marburg 1893, S. 10.

Durch Nachbehandlung des gutgespülten Stranges in einem erwärmten schwefelammonhaltigen Bad wird dann durch Reduktion des auf der Faser fixierten Triazoliumsalzes der in Wasser vollkommen unlösliche Diazofarbstoff entwickelt. Er färbt die Faser in blauroten Tönen. Die Ausfärbung auf Baumwolle ist sehr lichtempfindlich; bereits nach kurzer Sonnenbelichtung (1 – 2 Stunden) ist die Ausfärbung ausgebleicht, die Faser erscheint dann wieder schwach grünlichgelb. Die Vermutung, daß der Ausgleichprozeß nichts anderes ist als eine Oxydation des Azofarbstoffs zum entsprechenden Triazoliumsalz konnte durch Behandlung der ausgebleichten Färbung mit wässriger Schwefelamonlösung bestätigt werden; hierbei färbte sich die Faser sofort wieder in den blauroten Tönen des durch Reduktion regenerierten Diazofarbstoffs. In der gleichen Weise konnte auch bei einer durch Licht ausgebleichten Ausfärbung von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 1>-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] der Azofarbstoff regeneriert werden. Hiermit ist einwandfrei bewiesen, daß die Lichtunechtheit der Azofarbztoffe, welche β-Aryl-naphthylamine als Kupplungskomponente enthalten, nicht – wie O. N. Witt vermutete – in der Bildung von ang. Naphthophenazin ihren Grund hat, sondern in der Oxydation dieser Klasse von Azofarbstoffen zu den entsprechenden α,β-Naphtho-2.3-diaryl-1 2.3-triazoliumsalzen. Diese Feststellung besitzt insofern besondere Bedeutung, weil hier einer der wenigen Fälle vorliegt, bei welchen als Endprodukt der Ausbleichung durch Lichtwirkung einheitliche, chemisch gut charakterisierte Substanzen entstehen. Nähere Untersuchungen darüber, ob bei dieser Farbstoffgruppe die Ausbleichung auch unter Ausschluß von Luftsauerstoff stattfindet und ob ein wesentlicher Unterschied der Lichtechtheit bei Ausfärbungen auf Wolle bzw. Baumwolle besteht, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Da die Reduktion von α,β-Naphtho-2.3-diaryl-1.2.3-triazoliumsalzen zu den entsprechenden Azofarbstoffen durch die verschiedensten Reduktionsmittel wie z. B. Mercaptane, Traubenzucker u. a. bewirkt wird, soll später noch untersucht werden, ob es vielleicht mit Hilfe geeigneter Triazoliumsalze gelingt, im lebenden Gewebe Stellen mit ausgesprochener, dort lokalisierter Reduktionswirkung durch die an ihnen niedergeschlagenen unlöslichen Azofarbstoffe mikroskopisch sichtbar zu fixieren. Das bisher hierfür verwendete Methylenblau besitzt unter anderem den Nachteil, daß bei Zutritt von Luftsauerstoff wieder Oxydation der entstandenen Leukoverbindung eintreten kann.

Experimenteller Teil.

1-Benzolazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2).

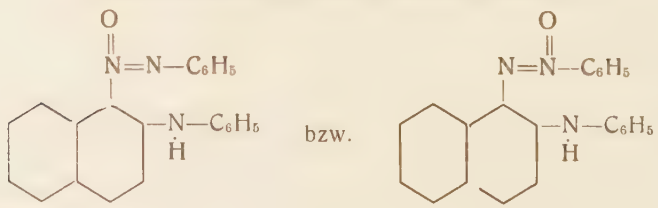


5 g 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) wurden in der fünffachen Menge Eisessig heiß gelöst. Nach Versetzen mit einer Lösung von 5 ccm Perhydrol in 15 ccm Eisessig wurde der Ansatz 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die dunkelrote Farbe der Lösung nach orange umschlug. Nach Stehen über Nacht hatten sich 3 g hellgelbe Kristalle, die roh von 167—170° schmolzen, ausgeschieden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man derbe, citronengelbe Kristalle, die unter Zersetzung von 173—174° schmolzen.

2.984 mg Substanz:[1]) 0.249 ccm N (21.5°; 753 mm)
$C_{29}H_{21}O_2N_3$. Ber. N 9.48.
Gef. N 9.58.

Bei Aufarbeitung von Versuchen nach Eingießen in Wasser erhielt man $^9/_{10}$ der Gewichtsmenge des Ausgangsmaterials in Form einer eigelben Fällung, die nach Abpressen auf Ton und nach Trocknen bei Zimmertemperatur beim Verreiben mit Aether zunächst ölig wurde, dann aber wieder erstarrte. Bei allen Versuchen, aus den ätherischen Mutterlaugen einen wohlcharakterisierten zweiten Azoxykörper zu isolieren, wurden lediglich harzartige bzw. glasige Rückstände erhalten.

1-Benzolazoxy-N-phenyl-naphtylamin-(2).



[1]) Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

2 g 1-Benzolazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphtyl-amin-(2) wurden nach Befeuchten mit Alkohol mit einer Auflösung von 2 g Natrium in 40 ccm Alkohol ca. 15 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei sich das Verseifungsprodukt in orangeroten Nadeln abschied. Nach Auffüllen mit Alkohol auf ein Gesamtvolumen von 80 – 100 ccm, um die Hauptmenge des Verseifungsproduktes wieder in Lösung zu bringen, wurde noch weitere 45 Minuten unter Rückfluß gekocht. Das nach Erkalten beim Stehen abgeschiedene 1-Benzolazoxy-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurde nach dem Absaugen zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1.2 g hellrotes Rohprodukt vom Smp. 130°. Aus Alkohol orangerote Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern von 132 - 133° schmolzen.

2.972 mg Sbst.: [1]) 0.325 ccm N (24°; 743 mm)

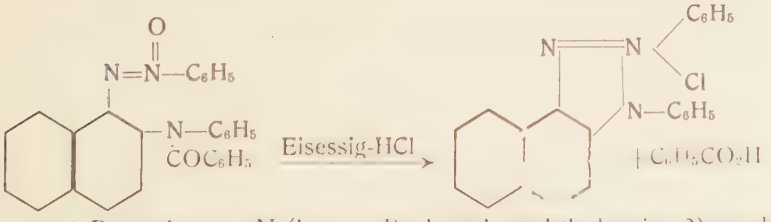
$C_{22}H_{17}ON_3$ Ber. N 12.39.

Gef. N 12.41.

Beim Erwärmen von 1 g 1-Benzolazoxy-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit einer Mischung von 0.5 ccm Pyridin und 0.5 ccm Benzoylchlorid setzte bei 140° plötzlich eine heftige Reaktion ein. Insgesamt wurde ca. 45 Minuten auf 150—160° im Oelbad erhitzt und sodann nach dem Erkalten mit Methylalkohol versetzt. Nach Stehen über Nacht schied sich 0.2 g 1-Benzoylazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) aus, das nach einmaligem Umkristallisieren von 169 – 172° schmolz. Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat schmolz von 171—173°.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen konnten bei der Aufarbeitung nach Fällen mit Wasser durch Versetzen mit einer wässrigen Bichromatlösung 0.07 g α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchromat isoliert werden, die durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in das Chlorid übergeführt und als solches identifiziert werden konnten.

α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3.-triazoliumchlorid
aus 1-Benzolazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2).



1 g 1-Benzolazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) wurden mit 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Bombenrohr 9 Stunden auf 150° erhitzt. Die erhaltene schmutzig-grüne Lösung schied auf Zusatz von Wasser 0.05 g amorphes, schwarzes Produkt

[1]) Analyse von Dr.Ing. A. Schoeller, Berlin.

aus, das nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat hiervon hinterließ 0.75 g Verdampfungsrückstand, der mit Alkohol aufgenommen wurde. Auf Zusatz von Aether schied die alkoholische Lösung 0.4 g α,β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3.-triazoliumchlorid aus, das nach Umkristallisieren aus Wasser bei 318–320° unter Zersetzung schmolz. Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression des Zersetzungspunktes. Auch das sonstige Verhalten (grüne Fluorescenz der wässrigen Lösung, Reduzierbarkeit mit Ammonsulfid zum Azokörper) war das gleiche.

Das ätherisch-alkoholische Filtrat von den 0.4 g Triazoliumchlorid hinterließ beim Verdampfen einen teerigen Rückstand, dem mit Aether 0.14 g Benzoesäure entzogen werden konnten.

Ein in gleicher Weise mit dem harzigen Azoxykörper aus der ätherischen Mutterlauge vom kristallisierten 1-Benzolazoxy-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) durchgeführter Versuch lieferte die gleichen, aber unreinen Reaktionsprodukte. — Aus der Benzoylverbindung des N^2-Phenyl-naphtylendiamins-(1,2) entsteht unter den gleichen Bedingungen keine Spur Triazoliumchlorid.

Einwirkung von siedendem Benzoylchlorid auf 2-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1).

Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Zincke[1]) angegebenen Vorschrift durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Phenyl-β-naphthylamin gewonnen und durch einmaliges Auskochen mit Alkohol gereinigt.

1 Gewichtsteil des Azokörpers wurde, so schnell es der Reaktionsverlauf erlaubte, in das fünffache Volumen siedendes, salzsäurefreies Benzoylchlorid eingetragen. ($^1/_2$-Liter Rundkolben bei Ansätzen von 20 g). Die zuerst dunkelrote Lösung verfärbte sich. Nach Abklingen der ersten heftigen Reaktion ließ man noch ca. 3—5 Minuten kräftig weiter sieden, wobei sich plötzlich ein in glitzernden Nädelchen kristallisiertes Produkt abschied. Dieses wurde noch heiß abgesaugt, zunächst mit Benzoylchlorid, dann mit abs. Aether gewaschen. Die durchschnittliche Ausbeute bei 5 Ansätzen (s. Tabelle 1, Seite 26) betrug 16.5 %[2]). In heißem Wasser ist das Produkt leicht löslich. Die verdünnten Lösungen zeigen kräftige, grüne Fluorescenz. Beim Erwärmen der wässrigen Lösungen mit Schwefelalkali scheidet sich unter Rotfärbung der Lösung 1-Benzolazo-N-phenylnaphthylamin-(2) aus. Zur Reinigung wurde mehrmals aus methylalkoholischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Aether umkristallisiert. Die reine, feingepulvert fast farblose Substanz schmolz unter Schwarzfärbung und lebhafter Zersetzung bei 318—320°. Aus wässrigen Lösungen scheidet sie sich beim

[1]) B. **20**, 1168 (1887).

[2]) Die Ausbeute mit den bei der Aufarbeitung des Filtrats erhaltenen Mengen (Tabelle 1, Seite 26) war durchschnittlich (bei 4 Ansätzen) 22.1 %.

langsamen Auskristallisieren in Form derber, schwach braunstichiger Prismen ab. Chlorgehalt und Verhalten der Verbindung ließen auf das Vorliegen eines Chlorids schließen. Eine Substanz mit gleichen Eigenschaften wurde nach einer Vorschrift von Zincke[1]) durch Oxydation von 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) in Eisessiglösung durch Kaliumbichromat und Ueberführung des ausgeschiedenen Chromats durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure in das Chlorid erhalten. Beide Präparate wie auch eine Mischprobe derselben besaßen den gleichen Zersetzungspunkt von 318—320° und gingen in wäßriger Lösung mit Schwefelammon behandelt wieder in das 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) über. Die durch Fällung der alkoholischen Lösungen mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure als verfilzte feine Nädelchen erhaltenen Pikrate schmolzen nach Umkristallisieren aus Methylalkohol von 242—243°. (Zincke 243°). Eine Mischprobe besaß den gleichen Schmelzpunkt. Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, daß das bei der Einwirkung von siedendem Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) erhaltene Chlorid α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid ist.

Das unter Feuchtigkeitsausschluß stehende Filtrat des ursprünglichen Ansatzes hatte nach einigen Stunden ein schwach orange gefärbtes Produkt (a) abgeschieden. Diesem konnten nach dem Absaugen und Waschen mit Aether durch Auskochen mit Wasser weitere Mengen α,β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid (b) entzogen werden. Es wurde solange ausgekocht, bis der wäßrige Auszug keine Rotfärbung mehr mit Ammonsulfid gab. Aus dieser wäßrigen Triazoliumsalzlösung ließ sich durch Ausäthern eine geringe Menge Benzoesäure gewinnen. Der mit Wasser extrahierte Rückstand wurde auf Ton getrocknet (d), mit Alkohol ausgekocht und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Weiße, seidige, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 207.5—208.5°.

Eine weitere Menge dieses Produktes gewinnt man durch Fällen der Mutterlauge von Abscheidung (a) mit abs. Aether. Diese Fällung (e) hält Benzoylchlorid hartnäckig fest und muß durch mehrmaliges Suspendieren in abs. Aether hiervon befreit werden. Sie wird dann auf einen Tonteller abgepreßt und sodann, wie für (a) beschrieben, aufgearbeitet.

Nun noch in der ätherischen Benzoylchloridlösung verbliebene Mengen des bei 208° schmelzenden Produktes ließen sich durch vorsichtiges Fällen mit in abs. Aether gelöstem Chlorwasserstoff unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses als Hydrochlorid fällen. Die Fällung wurde mit abs. Aether gewachen, auf Ton getrocknet (f) und nach Auflösen in Methylakohol das bei 208° schmelzende Produkt mit wäßr. Ammoniak ausgefällt.

Zur Analyse wurde dieses bei 207.5 - 208.5° schmelzende

[1]) B. 20, 1174 (1887).

Produkt nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid zunächst mit diesem, dann mit Alkohol gewaschen und 4 Stunden über Kaliumhydroxyd bei 130° im Vakuum getrocknet.
27.9 mg Sbst.: 79.7 mg CO_2, 10.8 mg H_2O —
39.0 mg Sbst.: 110.6 mg. CO_2, 16.4 mg H_2O —
31.2 mg Sbst.: 2.20 ccm N (20°, 743 mm)
61.7 mg Sbst.: 4.28 ccm N (19°, 741 mm). —
0.1700 g Sbst.: 0.0700 g AgCl — 0.2097 g Sbst.: 0.0859 g AgCl.

Aus diesen Werten erechnet sich die Summenformel $C_{23}H_{15}N_2Cl$,
$C_{23}H_{15}N_2Cl$. Ber. C 77.83, H 4.25, N 7 90, Cl 10.00
Gef. C 77.9, H 4.3, N 8.0, Cl 10.2
C 77.3, H 4,7, N 7.9, Cl 10.1.

Die Summenformel entspricht einem monochlorierten 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol, womit — wie später gezeigt werden wird — auch die übrigen Eigenschaften der Substanz übereinstimmen.

Zur weiteren Aufarbeitung wurde in die Mutterlauge von der Fällung (e) nunmehr trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und der Ansatz ca. 2—3 Tage unter Verschluß stehen gelassen. Von den sich hierbei abscheidenden kleinen Mengen salzsauren Naphthophenazins (g) wurde abgesaugt; an der Kolbenwandung haftende Reste wurden mit Methylalkohol entfernt. Aus methylalkoholischer Lösung mit wäßr. Ammoniak gefällt und aus Benzol umkristallisiert zeigt das ang. Naphthophenazin den Schmelzpunkt 142°.

Die in der mit Salzsäure gesättigten, ätherischen Benzoylchloridlösung verbliebenen Reaktionsprodukte wurden nach dem Verdampfem des Aethers und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzoylchlorids im Vakuum noch warm mit ca. 750 ccm (bei Ansätzen von 20 g) abs. Aether aufgenommen, wobei vjon kleinen Mengen eines braunen, amorphen Rückstandes (h) filtr ert wurde. Dieser wurde nicht weiter untersucht.

Beim fraktionierten Einengen des ätherischen Filtrats (i) eines Ansatzes (Nr. 2 in Tabelle 1), bei dem 20 g Azokörper verarbeitet waren, erhielt ich folgende Kristallisationen:

I. 0.25 g Smp. 145—153°.
II. 0.72 g „ 150—154°.
III. 1.65 g „ ca. 145°.
IV. 0.6 g „ ca. 150°.

Fraktion II hinterließ nach mehrfachem Auskochen mit Ather 0.3 g Rückstand vom Smp. 159°. Die ätherischen Auszüge schieden beim fraktionierten Einengen von 159—161.5° schmelzende Fraktionen aus. Diese wurden mit den 0.3 g Rückstand vereinigt. Nach dreimaligem Umkristallisieren dieses Produktes aus Alkohol erhielt ich farblose, glänzende Nadeln vom Smp. 162—163°.

Eine Mischprobe mit einem Vergleichspräparat von Dibenzoylanilin (Smp. 162—163°) ergab keine Depression, wohl aber eine solche mit Benzanilid vom Smp. 163°.

Fraktion III ergab nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 1.3 g derb kristallines, farbloses Produkt, das nach vorhergehendem Sintern von 145—146° trüb schmolz. Das mit einer Mischung von Alkohol und wäßriger Natronlauge kurz ($^1/_2$ Minute) erwärmte Produkt[1]) schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol klar bei 145—146°. Ein durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Phenyl-naphthylamin in Gegenwart von Pyridin gewonnenes Vergleichspräparat von N-(Benzoyl)-phenyl-β-naphthylamin schmolz von 146—147°, eine Mischprobe beider Substanzen von 145—146°. 0.15 g des durch Umkristallisieren der Fraktion III erhaltenen N-(Benzoyl)-phenyl-β-naphthylamins wurden $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde mit 5 ccm einer 4%igen methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd gekocht. Auf Zusatz von Wasser fielen 0.09 g Phenyl-β-naphthylamin vom Smp. 107° aus. Aus Schwerbenzin umkristallisiert farblose Nadeln vom Smp. 108—109°).

Bei der weiteren Aufarbeitung der aus dem Aether ausgeschiedenen Kristallisationen konnte Benzanilid isoliert werden. Nach völligem Verdampfen des Aethers hinterblieb schließlich Benzoesäureanhydrid.

Einfacher lassen sich die bei der fraktionierten Kristallisation aus Äther gewonnen Abscheidungen des Gemisches (i) von Benzanilid, Dibenzoylanilin und N-(Benzoyl)-phenyl-β-naphtylamin aufarbeiten, wenn man zunächst durch $^3/_4$-stündiges Kochen mit der 6—7 fachen Menge 4%iger methylalkoholischer Kalilauge das Dibenzoylanilin und das N-(Benzoyl)-phenyl-β-naphthylamin verseift. In dem Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumbenzoat fällt man durch Zusatz von Wasser das gebildete Gemisch (k) von Benzanilid und Phenyl-β naphthylamin. Aus dem getrockneten Gemisch extrahiert man mit abs. Aether das Phenyl-β-naphthylamin (zweckmäßig auf einer Glassinternutsche), wobei die Hauptmenge des in Aether wesentlich schwerer löslichen Benzanilids (h) zurückbleibt. Aus der ätherischen Lösung fällt man das Phenyl-β-naphthylamin mit trocknem Chlorwasserstoff als Hydrochlorid; das Filtrat hiervon hinterläßt nach Verdampfen des Aethers den in Lösung gegangenen Anteil Benzanilid.

Nachstehende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der bei 5 Ansätzen zu je 20 g Azokörper und 100 ccm Benzoylchlorid erhaltenen Mengen an Reaktionsprodukten.

---

[1]) Hierdurch wurde noch beigemengtes Dibenzoylanilin in Benzanilid übergeführt, das sich durch weiteres Umkristallisieren besser entfernen ließ.

Tabelle 1

		1	2	3	4	5
	α, β-Naphtho-2, 3-diphenyl-1, 2, 3-triazoliumchlorid:					
a)	direkte Abscheidg.	4,5	2,5	3,25	4,85	3,1
b)	aus Abscheidg. (d):	0,05	1,1	[2])	0,8	1,2
c)	„ „ (e):		1,4			
c)	insgesamt:	4,55	5,0		5,65	4,3
d)	hellorangefarb. Abscheidg.:	0,9	5,6		1,9	2,5
	mit Wasser ausgekocht		2,9	2	1,85	1,3
	„ Alkohol „		2,4	[2]) u. [3])		
	Cl-Diphenyl-α, β-Naphthimidazol[1]):		2,2		1,4	1,1
e)	Fällung mit abs. Aether:	3,7	5,4	4,75	5,2	5,4
	mit Wasser ausgekocht		3,2	2,45		3,7
	„ Alkohol „	2,1		1,6	2,8	2,1
	Cl-Diphenyl-α, β-Naphthimidazol[1]):	1,7		1,45	2,5	1,7
f)	Fällung mit abs. äther. HCl:	3,7		2,7	0,9	1,5
	Cl-Diphenyl-α, β-Naphthimidazol[1]):		[4])	1,35		0,4
g)	ang. Naphthophenazin. HCl:	0,7	0,6	0,5	0,8	0,7
h)	in Aether unlösl. Rückst.:	0,6	0,7	0,2	0,95	0,9
i)	ätherlösl. Rückstand:	5,0	3,2	6,1	7,6	6,5
k)	verseift u. mit Wasser gefällt:			4,4	3,3	4,1
l)	Benzanilid (aus k)	[2])		0,9	1,0	1,6
m)	Phenyl-β-Naphthylamin, roh:	[2])		1,4	1,4	1,5

Untersuchung der bei der Einwirkung von siedendem Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) entweichenden gasförmigen Reaktionsprodukte.

In einem Rundkolben (500 ccm) mit eingeschliffenem, 75 cm langemSteigrohr, an das sich eine durch Aether-Kohlensäure gekühlte Schlange mit kleiner Vorlage anschloß, wurden 20 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit 100 ccm salzsäurefreiem, siedenden Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht. In dem vorgelegten Wasser der angeschlossenen Saugflasche löste sich der größte Teil des reichlich entweichenden Chlorwasserstoffs. In der Kühlschlange und Vorlage waren hauptsächlich durch die entweichenden Gase mitgerissenes Benzoylchlorid ausgefroren. Eine

[1]) umkristallisiert aus Essigsäureanhydrid
[2]) nicht gewogen
[3]) gemeinsam mit Fällung (e) aufgearbeitet
[4]) zu viel äther. Salzsäure zugegeben.

Probe des aufgetauten Kondensats verbrannte am Glasstab mit rußender Flamme; im Gegensatz zu reinem Benzoylchlorid, das am Glasstab nur beim direkten Einbringen in die Bunsenflamme brennt. Neben dem Geruch des Benzoylchlorids war deutlich der Geruch von Benzol wahrzunehmen. Zur Abtrennung des Benzols wurde das Kondensat im Fraktionierkölbchen mit 50%iger Natronlauge versetzt und das Benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Die auf dem Wasser schwimmenden farblosen Oeltröpfchen erstarrten beim Abkühlen mit Eiswasser und brannten mit rußender Flamme. Zur Abscheidung des Benzols wurde das Destillat mit der dreifachen Menge des nach der Vorschrift von Pritzker und Jungkuntz[1]) bereiteten Reagenz für Benzolbestimmung versetzt, wobei sich ca. 0.2–0.3 g Benzol-Nickel-cyanür-ammin Reagenz $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$ abschieden.

Das außer dem Chlorwasserstoff entweichende Gas erwies sich als Stickstoff.

Bestimmung der bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo N-phenyl-naphthylamin-(2) entstehenden Mengen Stickstoff und α,β-Naphto-2,3-diphenyl-1,2,3-triazolium-chlorid.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g des Azokörpers und die 5—20fache (bei je einem Ansatz die 10 bzw. 20fache) Menge Benzoylchlorid je Ansatz in einem 50 ccm Kölbchen unter Durchleiten von getrocknetem Kohlendioxyd eine halbe Stunde in einem 130° heißen Oelbad erhitzt. Der Erlenmeyer war durch Schliff mit einem ca. 50 cm langen Glasrohr verbunden, das als Rückflußkühler diente. Hieran war eine 100 ccm fassende Vorlage angeschmolzen. Diese mit ca. 50 ccm Wasser beschickte Vorlage sollte die Hauptmenge des sich entwickelnden Chlorwasserstoffs zurückhalten, während der Stickstoff im angeschlossenen Azotometer aufgefangen wurde. Nach Verdrängung der Luft durch trocknes Kohlendioxyd wurde in das 130° heiße Oelbad eingetaucht und nach einer halben Stunde der entwickelte Stickstoff quantitativ in das Azotometer überführt. Zur Bestimmung der Menge des gleichzeitig gebildeten Triazoliumchlorids wurde dasselbe noch heiß abgesaugt und mit wenig Benzoylchlorid, dann mit abs. Aether gewaschen. Gesondert wurde festgestellt, daß die Löslichkeit des α, β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorids in heißem Benzoylchlorid rund 60 mg (gef. 59.4 und 60.2) je 10.0 ccm beträgt. Bei der Ausbeuteberechnung des gebildeten Triazoliumchlorids in heißem Benzoylchlorid in nachstehender Tabelle 2 (Nr. 1—6) ist diese Löslichkeit, da immer unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, berücksichtigt.

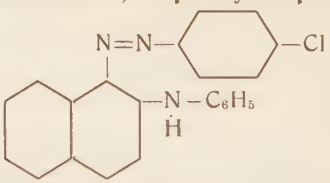
[1]) Chem. Ztg. **48**, 455 (1924).

Um die durch Nichteinhaltung eines konstanten Mengenverhältnisses Azokörper: Benzoylchlorid evtl. verursachte schlechte Uebereinstimmung der Mengen des gebildeten Triazoliumchlorids und Stickstoffs zu beseitigen, wurden die Bestimmungen 7—11 unter Wahrung des Verhältnisses 2.0 g Azokörper : 10.0 ccm Benzoylchlorid ausgeführt. Auf eine Isolierung des α,β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumschlorids wurde hierbei verzichtet. Bei den Bestimmungen 10 und 11 wurde noch die nachträglich beim Sieden entwickelte Menge Stickstoff ermittelt; der bei der Bestimmung 12 gefundene Stickstoff wurde direkt beim Sieden erhalten.

Tabelle 2

Analyse Nr.	g 1-Benzolazo-N-phenyl-Naphthylamin(2)	ccm Benzoylchlorid	Triazoliumchlorid: gewogen	Triazoliumchlorid: gewogen u. gelöst. Anteil (berechn.)	ccm Stickstoff	Temperatur u. Druck	gef. [1]) % Triazoliumchlorid	gef. % Stickstoff
1	0,5203	10	0,0604	0,1204	4,6	18°,749 mm	20,8	1,0
2	2,6810	15	0,4998	0,5898	59,35	19°,751 „	19,8	2,6
3	1,0150	10			9,90	17°,748 „		1,1
4	2,0414	10	0,4103	0,4703	38,90	17°,747 „	20,7	2,2
5	2,0092	10	0,3978	0,4578	38,40	20°,751 „	20,5	2,2
6	2,6560	15	0,5175	0,6075	45,3	19°,748 „	20,6	2,0
7	1,0124	5,06			19,9	17°,737 „		2,2
8	2,0120	10,06			58,35	14°,734 „		3,3
9	2,0132	10,06			54,45	17°,742 „		3,1
10	1,0073	5,02			31,35 [2])	15°,736 „		3,6
11	2,0007	10,0			56,27 [3])	16°,734 „		3,2
12	2,0183	10,09			34,20	17°,737 „		1,9

1-(p-Chlorbenzolazo)-N-phenyl-naphthylamin-(2).



In eine warme Lösung von 11 g Phenyl-β-naphthylamin ($^1/_{20}$ Mol) in 200 ccm Alkohol läßt man die durch Diazotierung von 7 g p-Chloranilin gewonnene, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzte Diazolösung langsam unter Rühren einfließen. Der ausgeschiedene rote Azokörper wird nach einstündigem Nachrühren

[1]) Hierbei entsprächen 100 % dem Uebergang von 1 Mol Azokörper in 1 Mol α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid.
[2]) nachträglich beim Sieden noch 0.50 ccm/15 °
[3]) nachträglich beim Sieden noch 1.60 ccm/17 °

abgesaugt und durch einmaliges Auskochen mit Alkohol gereinigt. Ausbeute 15.2 g.

Das reine 1-(p-Chlorbenzolazo)-N-phenyl-naphthylamin-(2) kristallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 142—143°.

0.0198 g Subst.: 2.02 ccm N (17°, 747 mm) —
0.0233 g Subst.: 2.40 ccm N (19°, 747 mm) —
0.1023 g Subst.: 0.0407 g AgCl —
0.1087 g Subst.: 0.0439 g AgCl.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 11.75, Cl 9.91
Gef. N 11.8; 11.8; Cl 9.8; 10.0.

Monochlor-1.2-diphenyl-α,β-naphthimidazol aus 1-(p-Chlorbenzolazo)-N-phenyl-naphthylamin-(2).

6 g 1-(p-Chlorbenzolazo)-N-phenyl-naphthyl-amin-(2) wurden mit 30 ccm Benzoylchlorid ca. 5 Minuten erhitzt. Da sich hierbei kein Triazoliumchlorid ausschied, wurde einige Stunden stehen gelassen und analog der auf Seite 23 (unten) beschriebenen Weise aufgearbeitet. Hierbei fielen an 1.9 g Abscheidung, enthaltend 0.9 g rohes monochloriertes 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol, das nach dem Auskochen mit Alkohol und nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid bei 208° schmolz.

Nach Eindampfen des zum Auskochen der 1.9 g Abscheidung benutzten Wassers verblieben 0.9g. Auf eine Isolierung des hierin enthaltenen α,β-Naphtho-2-(p-chlorphenyl)-3-phenyl-1.2.3-triazoliumchlorids wurde verzichtet. Ebenso wurde von einer Isolierung der weiteren Reaktionsprodukte abgesehen, da der Ansatz ja ausgeführt worden war, um zu zeigen, daß der p-Chlorphenylrest nicht in dem gebildeten Naphthimidazol enthalten ist.

Versuch zur Darstellung von 4-Chlor-N-phenyl-naphthylamin-(2). (Aus 4-Chlor-2-naphtol und Anilin).

Ein I.-G.-Präparat des 4-Chlor-2-naphtols[1]) (Smp. 84—85°) kristallisierte aus Wasser in langen, weißen, seidigen Nadeln vom Smp. 102.5°. Ein nach zweimaliger Vakuumdestillation erhaltenes Produkt schmolz von 97—99°.

5.4 g ($^3/_{100}$ Mol) im Vakuum destilliertes 4-Chlor-2-naphtol wurden mit 5 g frisch dest. Anilin (2.8 g = $^3/_{100}$ Mol) und 0.2 g Jod während 7 Stunden in einem auf 180—200° gehaltenen Oelbad erhitzt. Nach 2—3 Stunden war die Wandung des zur Kondensation benutzten Reagensglases (24×4 cm) z. T. mit wenig einer sich bis zum Abbruch der Kondensation noch etwas vermehrenden grauweißen Substanz bedeckt, die von 186—187° schmolz, oberhalb 200° destillierte und eine positive Probe auf Stickstoff und Chlor gab. Sie wurde gesondert weiter verarbeitet. Während der Kon-

[1]) D.R.P. 459989, C 28 II 395.

densation entwich Halogenwasserstoff. Nach dem Erkalten resultierte ein zähflüssiges, blaues Harz. Dieses wurde in einem Rundkolben mit 50 ccm heißem Wasser überschichtet und zur Entfernung evtl. unveränderter Ausgangsprodukte zunächst mit durchströmendem Wasserdampf behandelt, dann mit verd. Natronlauge ausgekocht. Der getrocknete Rückstand verkohlte beim Versuch einer Reinigung durch Vakuumdestillation. Ebenso blieben andere Aufarbeitungsmethoden ergebnislos.

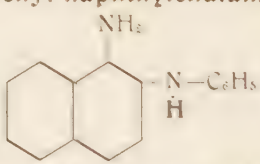
In der Hoffnung, daß in dem während der Kondensation herausublimierten Produkt vom Schmelzpunkt 186—187° das gewünschte 4-Chlor-2-phenylnaphthylamin vorlag, wurde ein Teil (3.5 g) der bei einer Reihe von Ansätzen gesammelten Mengen der Vakuumdestillation unterworfen. (Paraffinbad von 160—170°, 15—20 mm). Das an einem mit Wasser gekühlten Reagensrohr kondensierte Sublimat schmolz bei 195—196°, auch nach zweimal wiederholter Sublimation.

0.0388 g Subst.: 0.0807 g CO_2, 0.0214 g H_2O —
0.0180 g Subst.: 1.85 ccm N (20° 735 mm) —
0.0313 g Subst.: 3.15 ccm N (20°, 735 mm) —
0.1839 g Subst.: 0.1874 g AgCl.

$C_{16}H_{12}NCl$. Ber. C 75.72, H 4.77, N 5.53, Cl 13.99
Gef. C 56.7, H 6.2, N 11.6, 11.3, Cl 25.2.

Da das zur Synthese eines 2-Diphenyl-α,β-4-chlor-naphtimidazols benötigte 4-Chlor-2-phenylnaphthylamin nicht erhalten werden konnte, wurden diese Versuche abgebrochen.

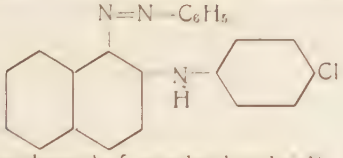
N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2).



10 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurden in der 15-fachen Menge siedenden Eisessigs gelöst und portionsweise bis zur Entfärbung der dunkelroten Lösung mit Zinkstaub versetzt[1]). Die nur noch schwach gelb gefärbte Lösung wurde möglichst schnell in mit etwas Bisulfitlösung versetztes Wasser filtriert, wobei sich das N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) als schnell erstarrende, weiße Fällung abschied. Nach Auswaschen mit Wasser, Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Schwerbenzin schmolz das reine Produkt bei 138°.

[1]) Zincke (B. 20, 1170) reduzierte mit einer Lsg. von $SnCl_2$ in HCl und isolierte die Base über das Hydrochlorid. Smp. 138—140°; nach Witt (B. 20, 1184) 136—137°.

1- Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)naphthylamin-(2).

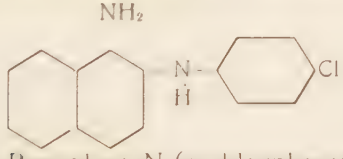


7.5 g (p-Chlorphenyl)-β-naphtylamin[1]) wurden in 50 ccm Alkohol warm gelöst und noch warm mit einer aus 2.8 g Anilin bereiteten Diazolösung nach Versetzen der letzteren mit dem gleichen Volumen Alkohol gekuppelt. Das mit Alkohol ausgekochte Rohprodukt (8,4 g) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 153—154°. Rote, metallisch glänzende Nadeln.

0.0250 g Subst.: 2.57 ccm N (20°, 747 mm) —
0.0247 g Subst.: 2.56 ccm N (19°, 747 mm) —
0.1453 g Subst.: 0.0577 g AgCl —
0.1527 g Subst.: 0.0615 g AgCl.

$C_{22}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 11.75, Cl 9.91.
Gef. N 11.8, Cl 9.8,
11.9, 10.0.

N²-(p-Chlorphenyl)-naphthylendiamin-(1.2).

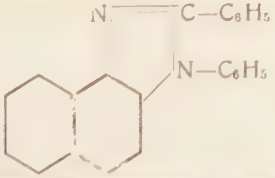


Je 3 g des 1-Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthylamins-(2) wurden — in analoger Weise wie für das N²-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) beschrieben — mit Zinkstaub reduziert und entsprechend weiter verarbeitet. Aus Schwerbenzin farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 139—141°.

0.0268 g Subst.: 2.48 ccm N (18°, 742 mm) —
0.2837 g Subst.: 0.1514 g AgCl.

$C_{16}H_{13}N_2Cl$. Ber. N 10.43, Cl 13 20.
Gef. N 10.6, Cl 13.2.

1. 2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol.

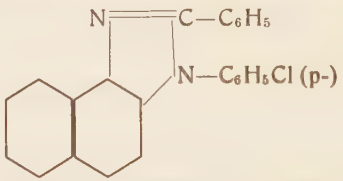


[1]) Die Darstellung nach Knoevenagel (J. prakt. Ch. 89, 16 u. 18) lieferte in schlechter Ausbeute ein Präparat, das nach dreimaliger Vakuumdestillation bei 99° schmolz. (nach Knoevenagel: 101°).

3 g N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) wurden mit 25 ccm Benzoylchlorid verrührt und zwecks Beendigung der Reaktion gelinde erwärmt. Nach vorübergehender, vollständiger Lösung erstarrte der Ansatz schon während des Abkühlens fast vollständig. Die Kristalle wurden abgesaugt und zunächst mit Benzoylchlorid, dann mit Aether gewaschen. Aus dem so erhaltenen Hydrochlorid gewann man durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit wässr. Ammoniak 3 g rohes, aus Alkohol umkristallisiert 2 g reines 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol, das nach erneutem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid konstant bei 142° schmolz.

Eine Mischprobe mit einem nach O. Fischer[1]) durch Kondensation von 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit Benzaldehyd und gleichzeitiger Oxydation dargestellten Vergleichspräparat vom Schmelzpunkt 142° zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

1-(p-Chlorphenyl)-2-phenyl-α,β-naphthimidazol.

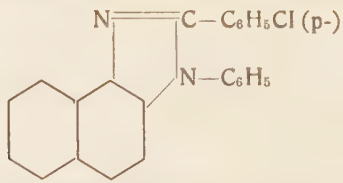


0.3 g N^2-(p-Chlorphenyl)-naphthylendiamin-(1.2) wurden mit 5 ccm Benzoylchlorid einige Minuten erwärmt, nach dem Abkühlen mit abs. Aether versetzt und das gefällte Hydrochlorid wie vorstehend auf die freie Base verarbeitet. Aus Essigsäureanhydrid weiße Nädelchen, die konstant von 206—207° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem bei 208° schmelzenden monochlorierten 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol taute ab 175° und war bei 185—187° klar geschmolzen.

0.1455 g Subst.: 41,45 ccm n/100 $AgNO_3$.

$C_{23}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl. 10.0, Gef. Cl 10.1.

1-Phenyl-2-(p-chlorphenyl)α,β-naphthimidazol.



0.3 g N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) wurden mit 2 ccm p-Chlorbenzoylchlorid kondensiert und wie früher beschrieben aufgearbeitet. Das Hydrochlorid (0.5 g) kristallisiert aus Methylalkohol

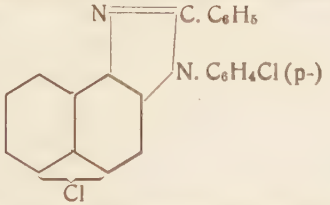
[1]) B. 25, 2829 (1892).

in langen, flachen, prismatischen Nadeln. Das durch Zerlegung des Hydrochlorids mit Ammoniak gewonnene 1-Phenyl-2-(p-chlorphenyl)-α,β-naphthimidazol schmolz nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (Kp. 120—130°) von 184—185°.

0.0713 g Subst.: 20.70 ccm n/100 $AgNO_3$.

$C_{23}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl 10.00, Gef. Cl 10.3.

Bei der Einwirkung von siedendem Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthylamin-(2) gewonnenes 1-(p-Chlorphenyl)-2-phenyl-α,β-chlornaphthimidazol.



3.6 g 1-Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthyl-amin(2) wurden mit 20 ccm Benzoylchlorid einige Minuten erhitzt und wie früher (Seite 24) beschrieben, weiter verarbeitet. Nach Absaugen von dem nicht weiter untersuchten Triazoliumchlorid wurde einige Stunden stehen gelassen. Die sich hierbei abscheidenden 1.8 g wurden zweimal mit Wasser ausgekocht. Die verbleibenden 0.7 g schmolzen nach dem Auskochen mit Alkohol und nach zweimaligen Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid konstant bei 196.5°. Weiße, seidige Nädelchen.

0.0723 g Subst.: 37.04 ccm n/100 $AgNO_3$.

$C_{23}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. Cl 18.2, Gef. Cl 18.2.

Chlorierung des 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazols mit Sulfurylchlorid.

0.2 g 1.2-Diphenyl-α,β-napthimidazol wurden in 10 ccm auf —10° gekühltes Sulfurylchlorid eingetragen. Nach 15 Minuten konnten durch Zusatz von Aether 0.25 g Reaktionsprodukt gefällt werden, aus dessen methylalkoholischer Lösung mit wässr. Ammoniak 0.15 g eines Produktes fielen, das aus Alkohol in feinen, weißen Nädelchen kristallisierte. Der Schmelzpunkt war jedoch nicht scharf, bereits ab 175° trat Tauen ein, bei 185° begann die Substanz abzufließen, während sie erst bei ca. 192° klar geschmolzen war. Erneute Behandlung dieses Produktes gemeinsam mit dem durch Wasserfällung aus der alkoholischen Mutterlauge erhaltenen Anteil mit 20 ccm Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur und analoger Aufarbeitung ergab ein Produkt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol klar bei 203° schmolz. Die Halogenprobe nach Beilstein war positiv. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 208° schmelzenden Napthimidazolderivat lag bei 205.5°.

Bei einem weiteren Ansatz wurden 0.5 g des bei 142° schmelzenden Naphthimidazols nach Eintragen in 20 ccm Sulfurylchlorid 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet. Das Chlorierungsprodukt schmolz — einmal aus Alkohol und zweimal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert — bei 205—206°. Eine Mischprobe mit dem beim 208° schmelzenden monochlorierten 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol war bei 207—208° klar geschmolzen.

0.1356 g Subst.: 0.0568 g AgCl.

$C_{23}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl 10.0, Gef. Cl 10.4

Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

Aus einer größeren Reihe von Versuchen seien nur einige hier wiedergegeben, da trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen eine glatte Oxydation des 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamins-(2) durch Phenyldiazoniumchlorid zum entsprechenden Triazoliumsalz nicht gelang. Bei der Aufarbeitung der Versuche wurde lediglich Wert auf Nachweis bzw. Isolierung gebildeten α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumsalzes gelegt.

1.6 g Azokörper wurden in 10 ccm Eisessig mit 1.6 g festem Phenyldiazoniumchlorid versetzt. Beim Erhitzen setzte kräftige Reaktion ein. Nach Verdampfen des Eisessigs auf dem Wasserbad wurde nochmals mit etwas Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure eingedampft. Eine Probe des Rückstandes wurde mit Wasser ausgekocht, der wässrige Auszug nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt und filtriert. Das Filtrat gab beim Versetzen mit Schwefelammon nur eine schwache Reaktion, wie sie durch Spuren von α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid bewirkt wird. Hauptsächlich enthielt der Eindampfungsrückstand ang. Naphthophenazin, salzs. Anilin und Phenol. Es waren somit nur sehr geringe Mengen an Triazoliumchlorid gebildet.

Bei einem Ansatz mit 0.8 g Azokörper, 1.3 g Phenyldiazoniumchlorid und 5 ccm Eisessig unter Zusatz von 1 ccm Pyridin setzte nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur unter Entweichen von Stickstoff kräftige Erwärmung ein. Beim Versetzen des Ansatzes am nächsten Morgen mit Aether entstand eine schmierige Fällung, die nach Waschen mit Aether mit Wasser ausgezogen wurde. Auf Zusatz wässr. Bichromatlösung fielen aus dem wässr. Auszug ca. 0.05 g eines Chromats, das durch Behandeln mit Alkohol und konz. Salzsäure in α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid übergeführt werden konnte.

Versuche mit p-Nitrophenyldiazoniumsulfat führten zu keinem besseren Erfolg.

Bei zwei Parallelversuchen lieferten 1.6 g Azokörper beim Erhitzen mit 1.8 ccm salzsäurefreiem Benzoylchlorid 0.34 g direkt

ausgeschiedenes α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid; unter gleichzeitigem Zusatz von 0.8 g Phenyldiazoniumchlorid 0.36 g. Der Zusatz von Phenyldiazoniumchlorid führte also zu keiner eindeutigen wesentlichen Ausbeutesteigerung an Triazoliumsalz.

0.8 g des Azokörpers wurden unter Zusatz von 0.5 ccm Pyridin in 50 ccm Eisessig heiß gelöst, nach dem Abkühlen mit 0.35 g Phenyldiazoniumchlorid versetzt und bei Zimmertemperatur bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Hierbei schieden sich 0.37 g unveränderter Azokörper wieder aus. Das Filtrat hiervon wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Aus der dunklen rötlichen Lösung fiel auf Zusatz von Ammoniak ein gequollener, brauner Niederschlag, nach dessen Entfernung aus der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von wässr. Bichromatlösung 0.3 g Chromat abgeschieden werden konnten. Durch Behandlung mit Alkohol und konz. Salzsäure konnten hieraus α,β-Naphto-2.3-dipenyl-1.2.3-triazoliumchlorid, wenn auch noch stark verunreinigt, erhalten werden.

Einwirkung siedenden Benzoylchlorids in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

5 g des Azokörpers wurden mit 25 ccm Benzoylchlorid 5—10 Minuten unter Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt und sodann unter weiterem Durchleiten von Chlorwasserstoff erkalten gelassen. Die Farbe der dunkelroten Lösung schlug schnell nach gelb um; α,β-Naphtho 2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid wurde nicht ausgeschieden. Durch Absaugen erhielt man 4.5 g eines gelben Gemisches von salzs. ang. Naphthophenazin und Benzanilid. Dieses Gemisch konnte durch Extraktion mit Benzol, worin das Benzanilid löslich, das salzs. ang. Naphtophenazin unlöslich ist, zerlegt werden. α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid war in dem Gemisch nicht enthalten, selbst nicht Spuren.

Aus den Mutterlaugen des Gemisches von salzs. ang. Naphthophenazin und Benzanilid konnte nach Entfernung des Benzoylchlorids durch Vakuumdestillation nur noch 0.2 g Dibenzoylanilin isoliert werden.

Einwirkung von Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

Eine gesättigte Lösung des Azokörpers in abs. Aether schied nach Zusatz von chlorwasserstoff-freiem Benzoylchorid selbst nach 4 Monate langem Stehen kein salzs. ang. Naphthophenazin ab. Beim Verdampfen des Aethers kristallisierte unverändertes Ausgangsmaterial aus. Im Gegensatz hierzu scheidet eine ätherische

Löung des Azokörpers bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bereits nach wenigen Tagen salzs. ang. Naphthophenazin aus.

0.8 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurden mit 5 ccm chlorwasserstoffreiem Benzoylchlorid in einem Reagenzglas eingeschmolzen und der Ansatz zweimal täglich kräftig durchgeschüttelt. Bereits nach zweitägigem Stehen zeigte sich die Abscheidung von Kristallen des salzs. ang. Naphthophenazin. Nach 5 Tagen wurde abgesaugt. Hierbei hinterblieben 0.5 g eines Gemisches von salzs. ang. Naphthophenazin und Benzanilid, dem mit Wasser kein α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3.-triazoliumchlorid entzogen werden konnte. Das von diesem Gemisch abgesaugte Benzoylchlorid wurde nach Aufnehmen mit Aether mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Eindampfen des wässrigen Auszugs auf dem Wasserbad wurde mit wenig Wasser aufgenommen ; in der filtrierten Lösung fiel auf Zusatz von Ammoniak ein moosgrüner Niederschlag. Im Filtrat hiervon trat beim Behandeln mit Schwefelammon gerade noch wahrnehmbare Rotfärbung ein. Die Fluorescenz der Lösung war nur noch mit der Analysen-Quarzlampe nachweisbar. Es waren also nur ganz geringe Spuren an Triazoliumchlorid gebildet.

Ein in der gleichen Weise durchgeführter Ansatz mit 1.7 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) und 8.5 ccm Benzoylchlorid wurde erst nach 8-wöchigem Stehen aufgearbeitet. Hierbei erhielt man 1.9 g Gemisch von salzs. ang. Naphthophenazin und Benzanilid, d. h. rund 76% der Theorie. Beide konnten durch Herauslösen des Benzanilids mit Benzol getrennt werden; hierbei in Lösung gegangenes Naphthophenazin konnte durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt werden. Der Wasserauszug dieses Gemisches zeigte in seinem Verhalten gegenüber Schwefelammon die Bildung keiner Spur α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorids. Das Filtrat vom Gemisch des salzs. ang. Naphthophenazins und Benzanilids schied auf Zusatz von Aether 0.08 g schmutzig braune Fällung aus, die beim Auskochen mit Wasser einen braunen Rückstand und ein orange bis braun gefärbtes Filtrat lieferte, in welchem auf Zusatz von Ammoniak eine geringe moosgrüne Fällung entstand. Letztere ging mit verd. Salzsäure z. T. wieder in Lösung. Das Filtrat von der moosgrünen Fällung gab beim Erwärmen mit Schwefelammon eine eindeutige rote Trübung. Es ist also sicherlich etwas Triazoliumchlorid entstanden, die Fällung als Chromat war aber so gering, daß eine Isolierung nicht in Frage kam. Eine nähere Untersuchung des moosgrünen Produktes verhinderten die geringen Mengen der erhaltenen Fällung.

Die Hauptreaktion verläuft also unter diesen Umständen unter Bildung von salzs. ang. Naphthophenazin und Benzanilid, daneben konnte aber einwandfrei die Bildung von Spuren des α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorids nachgewiesen werden.

In Gegenwart von Pyridin wird das 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) nur langsam durch Benzoylchlorid verändert und zwar entstehen hierbei größere Mengen an Triazoliumchlorid als bei den vorstehend beschriebenen Versuchen.

3.2 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurden in Gegenwart von 10 ccm trockenem Pyridin mit 1.5 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur konnten durch Absaugen 1.35 g unverändertes Ausgangsmaterial abgetrennt werden. Das Filtrat blieb weiter stehen. In Proben desselben wurde von Zeit zu Zeit auf Triazoliumsalzbildung in der Weise geprüft, daß nach Versetzen mit Wasser das klare Filtrat dieser Proben auf sein Verhalten gegen Schwefelammon und gegenüber Bichromat nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure untersucht wurde. Bereits nach 3 Wochen fiel bei den Bichromatproben Triazoliumchromat aus. Nach 3 Monaten hatte sich neben derben Kristallen von unverändertem Ausgangsmaterial und salzs. Pyridin etwas α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid ausgeschieden. Dieses wurde abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Wasser vom beigemengten Ausgangsmaterial abgetrennt. Nach mehrmaliger Umfällung aus Methylalkohol mit Aether erhielt man 0.05 g farbloses α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid. Aus den Mutterlaugen der ursprünglichen Ausscheidung (Pyridinlösung) schied sich auf Zusatz von Wasser ein schmieriger roter Niederschlag ab, der im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand.

Bei einem anderen Versuch wurden 3.2 g Azokörper in der 10-fachen Menge Pyridin gelöst; nach dem Versetzen mit 10 ccm Benzoylchlorid wurde 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Abgesaugt blieben 2.7 g gelbliches, völlig wasserlösliches Produkt zurück. Die stark verdünnte wässr. Lösung zeigte die grüne Fluorescenz der Triazoliumsalze. Das abgesaugte Produkt zerfloß an der Luft und enthielt salzs. Pyridin. Nach versch. Versuchen zur Isolierung des Triazoliumsalzes wurde schließlich der Rest der Substanz in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure (verd.) mit Bichromat gefällt. Die erhaltene 0.13 g Chromat waren aber nicht einheitlich, denn bei der Zerlegung mit Alkohol und konz. Salzsäure konnte kein gut kristallisierendes Triazoliumchlorid erhalten werden. Deshalb wurde das aus dem Chromat etwas schmierig erhaltene Salz in Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit Schwefelammon behandelt. Der so erhaltene rote Niederschlag lieferte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol von 139–140° schmelzende rote, metallisch glänzende Kristalle, deren Mischprobe mit einem Vergleichspräparat von 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) keine Schmelzpunktsdepression gab.

Einwirkung von Benzoylchloryd auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) in Gegenwart von Pyridin bei 150—160°.

Aus einer großen Anzahl von Versuchen seien nur einige wenige wiedergegeben. Bezüglich der Ausbeute an einzelnen Reaktionsprodukten erhält man etwas schwankende Werte; im Durchschnitt erzielt man je nach Aufarbeitung etwa folgende Ergebnisse:

20 g des Azokörpers wurden mit einem Gemisch von 10 ccm trocknem Pyridin und 10 ccm salzsäurefreiem Benzoylchlorid $^1/_2$ - $^3/_4$ Std. unter Rückfluß in einem 150—160° heißen Oelbad erhitzt. Die mit 100 ccm Methylalkohol aufgenommene erkaltete Reaktionsmasse schied bei einstündigem Stehen 8.1 g rohes 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) vom Schmelzpunkt ca. 178° ab, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid (erhalten 6.6 g) von 184 – 185° schmolz. Beim langsamen Kristallisieren aus Eisessig rubinrote, derbe Kristallagregate. Schmelzpunkt des reinen Produktes 186—186.5° nach vorhergehendem Erweichen.

0.0308 g Subst.: 2.70 ccm N (21°, 753 mm) —
0.0328 g Subst.: 2.82 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{29}H_{21}ON_3$. Ber. N 9.84, Gef. N 10.1; 9.9.

Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen von 1 g 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) mit einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol hatten sich 0.6 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) kristallin abgeschieden.

Nach Abtreiben des methylalkoholischen Filtrats mit Wasserdampf kristallisierten aus der wässrigen Lösung neben dem zurückgebliebenen Harz 3.2 g schwach gelbgrün-stichige Blättchen vom Zersetzungspunkt 328 - 330° aus. Durch Auskochen des Harzes mit Wasser konnten weitere Mengen des Produktes erhalten werden. (Nähere Untersuchung s. Seite 43 ff.). Aus den wässr. Filtraten von diesem abgeschiedenen Produkt fielen auf Zusatz von Bichromatlösung 6.4 g α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3 triazoliumchromat aus. Aus dem harzigen Wasserdampfdestillations-Rückstand konnten bei der Aufarbeitung 0.22 g monochloriertes 1.2-Diphenyl-α,β-naphthimidazol, etwas ang. Naphthophenazin und Benzanilid isoliert werden.

Ein anderer 20 g-Ansatz wurde wie folgt aufgearbeitet: Nach halbstündigem Erwärmen auf 150 - 160° wurde die erkaltete Masse mit 50 ccm Alkohol aufgenommen. Hierbei schieden sich 8.3 g eines Gemisches von 1 Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) und ang. Naphthophenazin aus. Nach Auskochen mit 50 ccm Methylalkohol hinterblieben 6 g Benzoat. (Smp. 182—183°). Aus dem alkoholischen Auszug kristallisierten direkt 1.3 g rohes, ang. Naphthophenazin aus, der Rest fiel auf Zusatz von Wasser in weniger reinem Zustand aus.

Die methylalkoholischen Mutterlaugen des 8.3 g Gemisches wurden unter kräftigem Rühren in 500 ccm Wasser gegossen. Am nächsten Morgen konnte die erstarrte Ausscheidung (14.5 g), die z. T. an der Stutzenwandung klebte, abgesaugt werden. Das ausgeätherte Filtrat (Aetherrückstand: Pyridin, indentif. durch sein bei 165° schmelzendes Pikrat, Benzoesäure und etwas Benzoesäureester) wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Hierbei schieden sich als erste Kristallisation 4.3 g α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2 3-triazoliumchlorid aus, beim weiteren Eindampfen nochmals 0.35 und 0.05 g, insgesamt also 4.7 g. Bei stärkerem Einengen folgte dann die Ausscheidung von salzs. Pyridin, das immer noch etwas Triazoliumchlorid enthielt. Hiervon konnten in schwefelsaurer Lösung mit Bichromat noch 0 4 g als Chromat gefällt werden.

Aufarbeitung der 14.5 g Wasserfällung: Nach Verreiben mit Methylalkohol und Absaugen des Rückstandes fielen auf Zusatz von Aether aus dem Filtrat 2.3 g eines grauen Produktes, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure und Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Kristallisation nach vorheriger Dunkelfärbung unter lebhafter Zersetzung bei 328—330° schmolz. Der in Methylalkohol nicht gelöste Rückstand wurde mit dem gleichen Lösungsmittel ausgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt. (2.55 g). In dem Filtrat konnten mit Aether noch 0.25 g des bei 328—330° sich zersetzenden Produktes gefällt werden. Die beiden ätherisch-methylalkoholischen Mutterlaugen wurden später gemeinsam (a) aufgearbeitet. (Siehe unten).

Die erhaltenen 2.55 g Rückstand wurden in heißem Benzol gelöst, beim Erkalten schieden sich 0.9 g Benzanilid aus. Eingeleiteter trockner Chlorwasserstoff fällte aus der Mutterlauge hiervon 0.5 g salzs. ang. Naphthophenazin. Durch Petroläther fiel in der restlichen Lösung eine schmierige Fällung, aus der durch Aufarbeiten mit Methylalkohol wenig Naphtimidazolderivat (Smp. 208°) und salzs. ang. Naphthophenazin isolierbar waren. Beim Eindampfen der Petroläther-Benzollösung auf dem Wasserbad verblieben 0.2 g orangefarbener Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid bei 185—186° schmolz. (Rote Nadeln). Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) bewies die Identität beider Produkte.

Die Mutterlaugen (a) (s. oben) wurden durch Einengen zunächst vollkommen von Lösungsmittel befreit, wobei ein hellroter, schmieriger Rückstand hinterblieb. Mit siedendem Aether extrahiert und mit Methylalkohol verrieben hinterließ derselbe Benzanilid. Aetherfällung der methylalkoholischen Lösung ergab nochmals 0.6 g Triazoliumchlorid. Sonst war neben Benzanilid lediglich das Benzoat des Azokörpers nachweisbar. Die ätherischen Extrakte — von der Wiedergabe von Einzelheiten der mühevollen Aufarbeitung

sei abgesehen – enthielten hauptsächlich Benzanilid, daneben geringe Mengen abscheidbares Benzoat des Azokörpers und Monochlor-1.2-diphenyl-α,β-naphthimidazol.

N-(Benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) konnte trotz vielfachen Bemühungen nicht rein abgeschieden werden. Wohl aber konnte es in versch. Kristallisationen, wie auch in Mutterlaugen nach Behandeln mit siedender alkoholischer Kalilauge durch Kuppeln mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung an der Bildung des blauroten Azofarbstoffs nachgewiesen werden.

In nachstehender Tabelle 3 sind die bei 8 Ansätzen — die analog dem auf Seite 39 beschriebenen 20 g-Ansatz aufgearbeitet wurden – erhaltenen Mengen Rohprodukt 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2), die Mengen der Wasserfällung sowie die durch Fällen des methylalkoholischen Extraktes mit Aether erhaltenen Mengen Rohprodukt des Chlorids vom Zersetzungspunkt 328—330° zusammengestellt.

Tabelle 3.

Azokörper	Benzoat	Wasser-fällung	Rohprod. 328—330.
5.5 g	3.0 g	2.7 g	0.4 g
„	2.3	2.85	0.5
„	3.9	verharzt	0.2
„	2.7	2.9	0.55
„	3.0	2.15	0.65
„	3.25	2.9	0.6
11.0	5.3	6.2	0.9
„	5.9	6.5	1.2

Zwecks Gewinnung größerer Mengen des bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin neben dem α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid entstehenden Chlorids vom Zersetzungspunkt 328–330° wurden die mit Wasser ausgefällten Produkte von 12 Ansätzen gesammelt und gemeinsam weiter verarbeitet. Die bei diesen Ansätzen erhaltenen Mengen an Reaktionsprodukten sind in der Tabelle 4 (Seite 41) zusammengestellt.

Die hierbei erhaltenen 105 g Wasserfällung wurden in einem Soxhlet so lange mit Methylalkohol extrahiert, bis derselbe nur noch schwach rot gefärbt ablief. Rückstand 10.6 g; zwei aus Alkohol und Essigsäureanhydrid umkristallisierte Proben zeigten, daß derselbe überwiegend aus dem bei 208° schmelzenden Imidazolderivat bestand.

Der methylalkoholische Extrakt wurde auf ca. 80 ccm eingeengt. Nach einigen Stunden war derselbe von einem Kristallbrei (a) durchsetzt, von dem unter zweimaligem Nachwaschen mit

Tabelle 4.

Azokörper	Benzoat	Wasserfällung
10 g	4.5 g	6.0 g
„	4.3	6.4
„	4.3	7.0
„	4.4	7.4
15	7.0	7.5
„	8.6	8.6
„	6.3	10.1
„	6.3	10.5
„	6.1	11.7
„	6.2	10.6
„	5.3	12.8
7	2.0	6.5
152	65.3	105.1

Methylalkohol abgesaugt wurde. Auf dem Filter verblieben 16.3 g, die nach Extraktion mit Aether 10.9 g ergaben. Die sich aus dem Aether abscheidenden Kristalle (Blättchen) konnten durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Benzanilid indentifiziert werden. Aus der mit der Waschflüssigkeit von (a) vereinten methylalkoholischen Mutterlauge kristallisierte durch weiteres Einengen 4.4 g, die nach der Extraktion mit Aether 2.8 g Rückstand hinterließen.

Die letzte, unreinste Abscheidung aus dem Methylalkohol betrug 12.7 g, mit Aether extrahiert verblieben 2.4 g.

Durch vollkommenes Abdampfen des Methylalkohols verblieben 45.8 g dunkelrotes, zähes Harz, aus dem sich auch nach längerem Stehen im Eisschrank keine kristallinen Produkte abschieden. auf seine Aufarbeitung wurde verzichtet.

Die Aetherextraktionsrückstände (10.9 + 2.8 + 2.4 = 16.1 g) wurden erneut mit Aether extrahiert, wobei 11.3 g an rohem, noch stark unreinem Chlorid zurückblieben. Zur weiteren Reinigung wurde in Mengen von ca. 2 g aus Wasser unter anfänglichem Tierkohlezusatz umkristallisiert. Zur Erzielung einer nicht allzu feinkristallinen Abscheidung empfiehlt sich möglichst langsames Abkühlen. Die so erhaltenen kleinen schwach grünstichig-gelben Kristalle schmelzen nach vorheriger Dunkelfärbung unter lebhafter Zersetzung von 328—330°.

Die zerriebene farblose Substanz wird nach wenigen Minuten beim Stehen im Exsikkator über P_2O_5 gelblich, um an der Luft nach kurzer Zeit wieder farblos zu werden. Auch tritt bei analogem Verweilen über $CaCl_2$ unter leichter Gelbfärbung ein an der Luft reversibler Gewichtsverlust ein, sodaß es sich um leicht erfolgende

Wasserabgabe und -aufnahme handeln dürfte. Das im Vakuum von 10 mm bei ca. 110° (siedendes Toluol) über P_2O_5 getrocknete Produkt war zitronengelb.

Zwei derart an einem lufttrocknen Präparat ausgeführte Wasserbestimmungen ergaben einen Gewichtsverlust von 7.3 bzw. 7.6%.

0.7925 g Subst.: 0.0581 g Gewichtsverlust. —
0.7163 g Subst.: 0.0542 g „ (durch Stehen an der Luft wurde das Ausgangsgewicht wieder erreicht).

Gef. H_2O. 7.3%, 7.6%.

Für die nachstehenden Elementaranalysen wurden lufttrockne Produkte benutzt. Ueber $CaCl_2$ aufbewahrte Präparate ergaben beim Stehen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz eine Zunahme von 2.1—2.8%.

0.0319 g Subst.: 0.0833 g CO_2, 0.0154 g H_2O —
0.0375 g Subst.: 0.0978 g CO_2, 0 0163 g H_2O —
0.0398 g Subst.: 0.1055 g CO_2, 0.0197 g H_2O —
0.0312 g Subst.: 0.0812 g CO_2, 0.0152 g H_2O —
0.0325 g Subst.: 0.0855 g CO_2, 0.0143 g H_2O —
0.0524 g Subst.: 4.16 ccm N (24°, 747 mm) —
0.0488 g Subst.: 3.75 ccm N (20°, 745 mm) —
0.0378 g Subst.: 3.01 ccm N (22°, 747 mm) —
0.0626 g Subst.: 0.0184 g AgCl —
0.0893 g Subst.: 0.0257 g AgCl.

Gef. C 71.2, H 5.4, N 9.0, Cl 7.3
71.1 4.9 8.8 7.1
72.3 5.5 9.1
71.0 5.45
71.75 4.9

Aus den mittleren Werten dieser Elementaranalysen errechnet sich das Atomverhältnis:

29.4 : 25.6 : 2.1 : 3.2 : 1.0;

hieraus die Summenformel $C_{29}H_{26}O_2N_3Cl$.

Die Elementaranalyse einer im Röhrenexsikkator bei ca. 50° im Vakuum über Aetzkali bis zur Konstanz getrockneten Substanz lieferte folgende Werte[1]):

4.872 mg Subst.: 12.80 mg CO_2, 2.18 mg H_2O —
4.680 mg Subst.: 12.260 mg CO_2, 2.16 mg H_2O —
3.075 mg Subst.: 0.237 ccm N (23°, 754 mm) —
11.428 mg Subst.: 3.560 mg AgCl —
11.652 mg Subst.: 3.570 mg AgCl.

Gef. C 71.65 H 5.01 N 8.82 Cl 7.71
71.46 5.17 7.58.

Aus den mittleren Werten dieser Bestimmungen berechnet sich das Atomverhältnis zu: 27.7 : 23.4 : 1.99 : 2.92 : 1.

[1]) Analysen von Dr.-Ing. A Schoeller-Berlin.

Die sich hieraus ergebende Summenformel $C_{28}H_{23}O_2N_3Cl$ ist aber nach dem Gesetz der paaren Atomzahlen unmöglich; will man nicht ein Vielfaches derselben annehmen, so müßte die Zahl der H-Atome 22 oder 24 betragen. In der Ausgangssubstanz 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) sind 22 C-Atome vorhanden; um von dieser Zahl auf C_{28} zu kommen, müßte ein Phenylrest in das Molekül eingetreten sein. Verständlicher allerdings wäre das Vorhandensein von 29 C-Atomen, wie sie sich aus der Analyse der lufttrocknen Substanz ergibt, denn diese finden ihre Erklärung durch den Eintritt einer Benzoylgruppe mit 7 C-Atomen. Für C_{29} spricht auch die nachstehende Analyse des Nitrats.

Der zu 7.3 und 7.6% ermittelte Wassergehalt des lufttrocknen Chlorids würde 2 Mol Wasser ($C_{29}H_{22}N_3Cl$, 2 H_2O. Ber. H_2O 7.45) entsprechen.

$C_{29}H_{26}O_2N_3Cl$.	Ber.	C 71.95,	H 5.42,	N 8.69,	Cl 7.3
	Gef.	71.2	5.4	9.0	7.1
		71.1	4.9	8.8	7.3
		72.3	5.5	9.1	
		71.0	5.45		
		71.75	4.9		

Das Nitrat wurde erhalten durch Versetzen einer warmen, wässr. Lösung des Chlorids mit verd. Salpetersäure und weitgehendem Einengen auf dem Wasserbad in schwach braun-gelbstichigen, fast farblosen Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Kristallisiert aus wenig Methylalkohol in etwas derberen Nadeln, die sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 300 und 303° unter starker Dunkelfärbung zersetzten. (Badeingang 250°).

Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck über $CaCl_2$ getrocknet.

34.5 mg Subst.: 89.0 mg CO_2, 14.4 mg H_2O —
42.1 mg Subst.: 108.9 mg CO_2, 16.8 mg H_2O —
34.6 mg Subst.: 3.45 ccm N (20°, 743 mm)
33.2 mg Subst.: 3.21 ccm N (18°, 743 mm).

Gef. C 70.4, H 4.7, N 11.35
70.55 4.5 11.1.

Das aus den mittleren Werten der prozentualen Zusammensetzung berechnete Atomverhältnis;

29.3 : 22.6 : 4.3 : 4.0

ergibt die Summenformel $C_{29}H_{23}O_4N_4$, worin unter Annahme des der Summenformel entsprechenden Molekulargewichts die Zahl der Wasserstoffatome zur Erfüllung des Gesetzes der paaren Atomzahlen gerade, also 22 bzw. 24 sein müßte. $C_{29}H_{24}N_4O_4$ entspräche $C_{29}H_{22}N_3.NO_3$, H_2O.

dafür ber.: C 70,70 H 4,91 N 11,38.

Daß bei dem Ersatz des ionogen gebundenen Chlors durch den Nitratrest keine Nitrierung oder Oxydation stattfindet,

wurde dadurch bewiesen, daß sich sowohl aus dem Chlorid als auch Nitrat ein Pikrat von gleichem Schmelzpunkt (228—229°) darstellen ließ.

Zur Darstellung des Chromats wurde eine warme, verd. wässr. Lösung des Chlorids tropfenweise mit einer 2 n-Kaliumbichromatlösung versetzt, bis sich der ausfallende gelbe Niederschlag nicht mehr vermehrte. Dieser wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde aus Eisessig-Wasser (1 : 1) umkristallisiert, derart, daß das gefällte Chromat in der gerade ausreichenden Menge Eisessig heiß gelöst und nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt wurde. Lange, gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen zwischen 240 und 280° dunkel färben.

Für die Elementaranalyse wurden über Chlorcalcium bei Zimmertemperatur getrocknete Präparate benutzt.

25.7 mg Subst.: 58.8 mg CO_2, 10.1 mg H_2O —
52.1 mg Subst.: 120.7 mg CO_2, 20.2 mg H_2O —
25.0 mg Subst.: 58.0 mg CO_2, 10.0 mg H_2O —
38.7 mg Subst.: 89.2 mg CO_2, 14.3 mg H_2O —
44.4 mg Subst.: 2.61 ccm N (20°, 745 mm) —
31.3 mg Subst.: 1.87 ccm N (22°, 747 mm) —
0.1685 g Subst.: 22.5 mg Cr_2O_3 —
0.1981 g Subst.: 26.6 mg Cr_2O_3.

Gef. C 62.4, H 4.4, N 6.7, Cr 9.1.
63.2 4.3 6.8 9.2
63.3 4.5
62.9 4.1.

Aus den Mittelwerten: C 63.1, H 4.4, O 16.6 und Cr 9.15 berechnen sich die Atomverhältniszahlen:

29.9 : 24.8 : 2.7 : 5.9 : 1.0.

$C_{30}H_{25}N_3O_6Cr$. Ber. C 62.6, H 4.4, N 7.3, Cr 9.0.

Das Pikrat fällt aus einer warmen, alkoholischen verd. Lösung des Chlorids oder Nitrats durch Zusatz einer kaltgesättigten, gleichfalls erwärmten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure als stark voluminöser Niederschlag aus. Er kristallisiert aus Methylalkohol in langen, feinen, gelben Nadeln und schmilzt konstant bei 228—229°.

34.7 mg Subst.: 80.0 mg CO_2, 11.2 mg H_2O —
39.9 mg Subst.: 91.9 mg CO_2, 13.4 mg H_2O —
41.4 mg Subst.: 4.80 ccm N (17°, 743 mm).
28.8 mg Subst.: 3.40 ccm N (20°, 735 mm).

Das aus den mittleren Werten berechnete Atomverhältnis 33.2 : 23.2 : 7.9 : 6.0 ergibt die Summenformel $C_{33}H_{23}O_8N_6$.

$C_{33}H_{23}O_8N_6$. Ber. C 62.74, H 3.67, N 13.32.
Gef. C 62.9, H 3.6, N 13.3.
C 62.8, H 3.8, N 13.30.

Mit den vorliegenden Analysenbefunden kann vorläufig eine definitive Summenformel für die Base des Chlorids vom Zersetzungspunkt 328 – 330° noch nicht aufgestellt werden, vielleicht bringt eine spätere Untersuchung des bei der Reduktion mit Schwefelalkali entstehenden Produktes weitere Klärung. Die wässrige Lösung des Chlorids scheidet hierbei einen schmutzig violetten bis rosenholzfarbenen Niederschlag aus, der nach dem Trocknen, selbst beim Aufbewahren im braunen Exsikkator in eine gelblich weiße Substanz übergeht.

Um evtl. durch Vergrößerung des Benzoylchlorid-Pyridingemisches eine Erhöhung der Ausbeute des sich bei 328—330° zersetzenden Chlorids zu erzielen, wurden bei einem Ansatz 2 g Azokörper mit 5 ccm Benzoylchlorid in Gegenwart von 5 ccm Pyridin zur Reaktion gebracht. Bei der Aufarbeitung wurden durch Aetherfällung 0.2 g rohes Chlorid erhalten, eine Steigerung der Ausbeute war also nicht erreicht.

Zur Feststellung, ob vielleicht α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid durch Einwirkung von Benzoylchlorid in das Chlorid vom Zersetzungspunkt 328—330° übergeht, wurden 2.5 g mit 15 ccm Benzoylchlorid unter Rückfluß, und 5 g mit einer Mischung von 10.5 ccm Pyridin und 10.5 ccm Benzoylchlorid 1 Stunde in einem auf 165° gehaltenen Oelbad erhitzt. Beim Aufarbeiten beider Ansätze konnte in keinem Falle Chlorid vom Zersetzungspunkt 328—330° isoliert werden.

Auch bei analog durchgeführten Versuchen mit dem 1-Benzolazo-N-(benzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) ließ sich die Bildung dieses Chlorids nicht nachweisen Zur Feststellung, ob bei der Bildung des Chlorids vom Zersetzungspunkt 328—330° der Benzoylrest des Benzoylchlorids in das Molekül eintritt, wurde versucht, entsprechende im Basenrest chlorierte Produkte durch die Einwirkung von o- und p-Chlorbenzoylchlorid zu erhalten.

6.7 g des Azokörpers wurden mit einer Mischung von 5.5 ccm o-Chlorbenzoylchlorid und 5.5 ccm Pyridin 30 Minuten in einem 160° heißen Oelbad unter Rückfluß erhitzt und in der bei Verwendung von Benzoylchlorid beschriebenen Weise nach Versetzen mit 9 ccm Methylalkohol aufgearbeitet. Die entsprechenden Aetherfällungen waren entweder direkt harzig oder verharzten sehr schnell und ließen sich daher nicht reinigen.

Das isolierte 1-Benzolazo-N-(o-chlorbenzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) (3 4 g) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid bei 140°. Bei weiteren Reinigungsversuchen stieg der Schmelzpunkt nicht mehr.

28.3 mg Subst.: 2.26 ccm N (20°, 755 mm) —
0.1864 g Subst.: 56.9 mg AgCl.
$C_{29}H_{20}N_3OCl$. Ber. N 9.10, Cl 7.68.
Gef. N 9.2, Cl 7.55.

Einwirkung von p-Chlorbenzoylchlorid auf Benzolazo-phenyl-naphthylamin-(2) in Gegenwart von Pyridin bei 160°.

10 g des Azokörpers wurden mit einer Mischung von 5.5 ccm p-Chlorbenzoylchlorid und 5.5 ccm Pyridin 30 Minuten in einem auf 160° gehaltenen Oelbad unter Rückfluß sieden lassen. Der mit 25 ccm Methylalkohol versetzte Ansatz blieb unter häufigem Reiben 4 Stunden stehen. Das abgesaugte 1-Benzolazo-N-(p-chlorbenzoyl)-phenyl-naphthylamin-(2) (6.2 g) schmolz erst aus Eisessig, dann aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert, bei 151 – 152°. Ein mehrfach aus Essigsäureanhydrid umkristallisiertes Präparat schmolz nach vorhergehendem Sintern von 159—160°. Weiteres Umkristallisieren dieses Präparates aus Alkohol sowie aus Eisessig änderte den Schmelzpunkt nicht. Bei mikroskopischer Betrachtung fand man im Präparat vereinzelte farblose Kristalle.

39.4 mg Subst.: 3.21 ccm N (21°, 746 mm) —
0.2158 g Subst.: 66.3 mg AgCl.
$C_{29}H_{20}ON_3Cl$. Ber. N 9.10, Cl 7.68.
Gef. N 9.3, Cl 7.6.

Das wie bei Verwendung von Benzoylchlorid beschrieben weiter verarbeitete Filtrat ergab nach dem Verreiben mit Methylalkohol 0.65 g Rückstand. Derselbe kristallisierte nach dem Auskochen mit wenig Alkohol aus Essigsäureanhydrid in perlmutterartig glänzenden Blättchen, bie bei 190 – 192° schmolzen. Erneut aus Alkohol umkrist. lag der Schmelzpunkt bei 192 – 193°. Beilsteinprobe positiv; die Substanz war p-Chlorbenzanilid.

Die Ausbeute an durch Fällen des methylalkoholischen Extraktes mit Aether erhaltener Substanz betrug 0.3 g; (Rohprodukt) sie kristallisierte aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser in grünstichig gelben sechseckigen Blättchen.

3.920 mg Subst.[1]): 0.367 ccm N (15°, 761 mm) —
4.110 mg Subst.: 0.392 ccm N (22°, 747 mm) —
4.100 mg Subst.: 2.530 mg AgCl —
4.150 mg Subst.: 2.570 mg AgCl.
Gef. N 11.11, Cl 15.26.
10.85, 15.31.

Bei der Reduktion der wässrigen Lösung mit Schwefelammon entsteht ein orangebrauner Niederschlag. Das aus der alkoholischen Lösung durch Fällung mit alkoholischer Pikrinsäure erhaltene Pikrat kristallisiert aus Methylalkohol in langen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 241 – 242° und enthält — wie erwartet — das Chlor des eingetretenen p-Chlorbenzoyl-Restes.

4.110 mg Subst.[1]): 9.15 mg CO_2, 1.35 mg H_2O —
4.070 mg Subst.: 9.10 mg CO_2, 1.49 mg H_2O —
4.190 mg Subst.[1]): 0.514 ccm N (761 mm, 25°) —

[1]) Analysen von Frau Dr. J. Levis, Ffm.

3.140 mg Subst.: 0.391 ccm N (761 mm, 26°).
3.657 mg Subst.[1]): 0.805 mg AgCl —
3.647 mg Subst.: 0.820 mg AgCl.
Gef. C 60.71, H 3.68, N 14.12, Cl 5.32.
60.98, 4.09, 14.33, 5.56.

Aus den mittleren Werten berechnet sich das Atomverhältnis:
33.1 : 25.1 : 6.3 : 6.6 : 1.0.

$C_{33}H_{25}O_6N_7Cl$. Ber. C 60.86, H 3.87, N 15.07, Cl 5.45.

Die Tatsache, daß bei der Verwendung von p-Chlorbenzoylchlorid im Gegensatz zu dem bei Verwendung von Benzoylchlorid erhaltenen Pikrat ein chlorhaltiges Pikrat erhalten wird, spricht für Beteiligung des Benzoylchlorids bei der Bildung der zu Grunde liegenden Base; ein eindeutiger Schluß bezüglich der Konstitution dieser Substanzen kann aus den vorliegenden Analysenresultaten nicht gezogen werden.

Einwirkung verschiedener Säurechloride auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

p-Toluolsulfochlorid: Beim Kochen einer Lösung des Azokörpers in Benzol unter Zusatz von p-Toluolsulfochlorid waren nach sechsstündigem Sieden unter Rückfluß nur sehr geringe Mengen Triazoliumsalz gebildet; besonders begünstigt ist aber die Triazoliumsalzbildung bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel.

2 g des Azokörpers und 4 g p-Toluolsulfochlorid wurden in 20 ccm Xylol gelöst und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, Bereits nach 15 Minuten beginnt die Abscheidung von α,β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3-triazolium-[p-toluolsulfonat]. Nach 5 Stunden ist immer noch die rote Lösungsfarbe des Ausgangsmaterials vorhanden, die erst nach 8 - 9 Stunden nicht mehr wahrnehmbar war. Nach 10 Stunden wurde die dunkle Lösung vom gut kristallisiert abgeschiedenen grauen p-Toluolsulfonat (2.56 g) abgesaugt. Ausbeute ca. 75% der Theorie. Nach Umkristallisieren aus Wasser bezw. Alkoholäther erhält man farblose Kristalle, die bei 225 - 226° eine orangefarbene Schmelze ergeben. Das gleiche Produkt scheidet sich beim Zusammengießen wässr. Lösungen von α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid und p-Toluolsulfosäure aus. Der erhaltene Niederschlag schmolz nach je einmaligem Umkristallisieren aus Wasser und Alhoholäther nach vorhergehendem Erweichen von 225—226°; eine Mischprobe zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Orientierende Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) in Gegenwart von Xylol als Verdünnungsmittel zeigten, daß hierbei keine so glatte Bildung von α,β-Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumsalz

[1]) Analysen von Dr. G. Weiler, Charlottenburg.

stattfindet wie bei Anwendung des p-Toluolsulfochlorids. So hatte ein Ansatz von 1 g Azokörper, 5 g salzsäurefreiem Benzoylchlorid und 20 ccm Xylol nach 25-stündigem Sieden unter Rückfluß nur 0.2 g Triazoliumsalz abgeschieden.

Acetylchlorid: Chlorwasserstoff-freies Acetylchlorid bewirkt beim Stehen bei Zimmertemperatur bereits nach 5 Tagen hauptsächlich Bildung von ang. Naphthophenazin aus dem Azokörper. Die weiteren hierbei entstandenen Produkte wurden nicht näher untersucht. Beim Kochen des in der 10-fachen Menge Acetylchlorid gelösten Azokörpers unter Rückfluß konnte die Bildung von Triazoliumsalz mit der Schwefelammonprobe nicht nachgewiesen werden, auch nicht als ein solcher Ansatz eine Stunde im Bombenrohr auf 150 - 160° erhitzt wurde. Bei dieser Einwirkung gebildete grünschwarze Reaktionsprodukte von wenig erfreulichen Eigenschaften wurden nicht näher untersucht.

Phenylessigsäurechlorid: 2 g Azokörper und 7 ccm Phenylessigsäurechlorid wurden zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten hatte sich noch kein Triazoliumsalz ausgeschieden. Beim Versetzen mit Aether fiel ein amorpher, bräunlicher Niederschlag, dem sich durch Auskochen mit Wasser kein Triazoliumsalz entziehen ließ.

Phosphoroxychlorid: Selbst nach vielstündigem Kochen des Azokörpers mit der 10-fachen Menge chlorwasserstoffreien Phosphoroxychlorids blieb die rote Farbe der Lösung bestehen. Ausscheidung von α,β-Naphto-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid fand nicht statt. Wurden 2 g des Azokörpers im Bombenrohr 15—30 Minuten auf 190 - 200° erhitzt, so hatten sich nach dem Erkalten 0.7 g salzsaures ang. Naphthophenazin ausgeschieden. Im Filtrat hiervon fiel auf Zusatz von Aether kein Triazoliumsalz.

Orientierende Versuche mit Thionylchlorid und Crotonylchlorid zeigten, daß hierbei geringe Mengen Triazoliumsalz gebildet werden.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aryl-β-naphthylamine und Azoderivate derselben.

3.2 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurden in 100 ccm abs. Aether suspendiert, mit Eiswasser gekühlt und mit 6 ccm Sulfurylchlorid versetzt. Vom ausgeschiedenen Diazoniumsalz (1.3 g) wurde abgesaugt und dasselbe nach Waschen mit abs. Aether in Wasser gelöst. Nach Verkochen der wässr. Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde das gebildete Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Das aus dem Wasserdampfdestillat mit Aether aufgenommene Phenol erstarrte nach Verdampfen des Aethers. Zur Charakterisierung wurde es mit Benzoylchlorid — nach Schotten-Baumann — in sein bei 70—71° schmelzendes Benzoat überführt.

Das ätherische Filtrat vom Phenyldiazoniumchlorid wurde auf dem Wasserbad fraktioniert eingeengt. Hierbei erhielt man 2.9 g fast farblose nadelige Kristalle, zuletzt noch ca. 0.3 g weniger reines Produkt. Durch vorsichtiges Lösen in Benzol (nur schwach erwärmen!) und Abscheidung durch Zusatz der zweifachen Menge Petroläther oder durch Lösen in warmen abs. Aether und teilweises Verdampfen bzw. starkes Abkühlen erhält man farblose Kristalle, die je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei ca. 130° unter kräftiger Gasentwicklung schmelzen.

Das gleiche Produkt erhielt man, wenn unter den gleichen Bedingungen die dem Azokörper äquivalente Menge Phenyl-β-naphthylamin mit Sulfurylchlorid zur Reaktion gebracht wurde. Bei einem Ansatz von 2.2 g Phenyl-β-naphthylamin wurde von einer sehr geringen Menge zunächst ausgeschiedener dunkler Flocken abfiltriert und das Filtrat durch Verdampfen des Aethers auf dem Wasserbad fraktioniert eingeengt. Ausbeute 2.6 g fast farblose Kristalle und 0.3 g weniger reines Produkt. Eine Mischprobe mit der aus dem Azokörper gewonnenen Substanz zeigte den gleichen Zersetzungspunkt.

Die Aufarbeitung kann auch in der Weise geschehen, daß man einen Teil des Reaktionsproduktes zunächst durch Abkühlen des Ansatzes in einer Kältemischung zur Abscheidung bringt, im restlichen Ansatz das überschüssige Sulfurylchlorid mit Eis zersetzt und sodann nach Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser auf dem Wasserbad fraktioniert einengt.

Versetzt man eine Suspension des Azokörpers in Eisessig mit überschüssigem Sulfurylchlorid so scheidet sich zunächst das Produkt vom Zersetzungspunkt 130° ab. Im Filtrat hiervon kann man das Phenyldiazoniumchlorid durch Zusatz von Aether fällen.

Daß bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin (2) Schwefeldioxyd entweicht, zeigte folgender Versuch:

Zu einer, in einem mit Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Rundkolben befindlichen Lösung von 6 ccm Sulfurylchlorid in 80 ccm abs. Benzol ließ man unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd eine Lösung von 3.2 g des Azokörpers in 80 ccm abs. Benzol tropfenweise zulaufen. Das Abgas wurde in eine Mischung von 80 ccm Wasser und 20 ccm 2 n Natronlauge eingeleitet. Beim Blindversuch unter sonst gleichen Bedingungen verbrauchten die mit verd. Schwefelsäure angesäuerten 100 ccm Vorlageflüssigkeit nach einstündigem Durchleiten von Kohlendioxyd 3 ccm einer n/20 Permanganatlösung, während bei Anwesenheit des Azokörpers 69 ccm dieser Lösung verbraucht wurden.

Das Reaktionsprodukt vom Zersetzungspunkt ca. 130° ist schwefelfrei. Halogenbestimmungen an verschiedenen Präparaten lieferten keine eindeutigen Werte; scheinbar muß hier ein Gemisch von Chloradditions- und Chlorsubstitutionsprodukten vorliegen.

Die in nachstehender Tabelle analysierten 7 Substanzen wurden folgendermaßen gereinigt:

Nr. 1: durch viermaliges Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther;

Nr. 2: umkristallisiert aus Aether (Darstellung analog 3).

Nr. 3: durch starke Abkühlung aus einer ätherischen Lösung von reinem Phenyl-β-naphthylamin nach Zusatz von Sulfurylchlorid abgeschiedenes Produkt, einmal umkristallisiert aus Benzol.

Nr. 4: umkristallisiert aus Aether.

Nr. 5—7: durch Umkristallisieren aus Eisessig dreier verchiedener Präparate.

Tabelle 5.

Nr.	g bzw. mg Subst.	ccm[1]) n/10-$AgNO_3$	mg Cl^-[2])	% Chlor gef.
1.	0.2068	24.60		42.2
2. a.	0.1057	11.96		40.1
b.	3.443 mg	—	1.383	40.2
3. a.	0.3504	39.93		40.4
b.	3.301 mg	—	1.330	40.3
4. a.	0.2032	23.27		40.6
b.	0.1144	13.13		40.7
5.	0.1302	18.65		42.2
6.	0.1408	15.82		39.8
7. a.	0.1161	12.21		37.3
b.	0.0762	8.01		37.3

Beim Erhitzen des Sulfurylchlorid-Einwirkungsproduktes mit Anilin tritt unter Violettfärbung heftige Reaktion und Abscheidung von salzsaurem Anilin ein, jedoch scheint die Farbstoffbildung nur als Nebenreaktion in geringem Maße einzutreten. Da sich weitere gut charakterisierte Produkte nicht isolieren ließen, wurde die Umsetzung mit Anilin nicht weiter verfolgt, zumal es inzwischen gelungen war, durch Umsetzung mit wasserfreiem Natriumacetat in Eisessiglösung geringe Mengen einer gut kristallisierenden roten Substanz zu isolieren. Nach einer größeren Anzahl von Versuchen ergab nachstehende Vorschrift die besten Ausbeuten:

1 Teil Sulfurylchlorid-Einwirkungsprodukt vom Zersetzungspunkt ca. 130° wurde mit der doppelten Menge wasserfreien Natriumacetats und der 20-fachen Menge Eisessig eine halbe Stunde — anfänglich unter häufigem Durcharbeiten — im siedenden

[1]) Bestimmung n. Baubigny-Chavanne i. d. v. Palfray u. Sontag modif. Form, Bull. Soc. chim. Fr. 47, 118 (1930).

[2]) Analysen v. Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

Wasserbad erwärmt. Vom ausgeschiedenen Kochsalz wurde heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten rund $^1/_6$ der Menge des angewandten Ausgangsmaterials in Form roter, metallisch glänzender Nädelchen oder Schüppchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig nach vorhergehendem Sintern von 205.5—206.5° schmolzen. Die Fällung des restlichen Ansatzes durch Zusatz von Wasser führte zur Abscheidung von verschmierten Produkten, aus denen keine wohlcharakterisierte Substanz isoliert werden konnte.

Das erhaltene rote Produkt löste sich mit fuchsinroter Farbe in konz. Schwefelsäure, ließ sich mit alkalischer Hydrosulfitlösung verküpen und gab mit Schwefelammon in Gegenwart von Natronlauge eine schwach grünliche Lösung, die durch Luftoxydation tiefblau wurde. Gleiches Verhalten zeigte ein durch Einwirkung von Anilin auf 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon gewonnenes Vergleichspräparat von 2-Anilino-3-chlor-1.4-naphthochinon. Nur lag der Schmelzpunkt bei 211—212.5° [1]). Es wurde deshalb ein aus dem Azokörper über das Sulfurylchloridprodukt erhaltenes Präparat dreimal aus Eisessig und je einmal aus Benzol und Alkohol umkristallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt über 206 - 207° stieg. Ein nacheinander aus Eisessig, Nitrobenzol und wieder Eisessig kristalliertes Präparat schmolz konstant von 208—209°. Eine Mischprobe beider Präparate zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

3.020 mg Subst.:[2]) 0.433 mg Cl.
Gef. 14.3%.

Da das 2-Anilino-3-chlor-1.4-naphthochinon nur 12.5% Chlor enthält, muß dem aus dem Azokörper gewonnenen Präparat ein höher chloriertes Anilinonaphthochinon beigemengt sein. Es wurde deshalb versucht, über das Einwirkungsprodukt von Sulfurylchlorid auf Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphtylamin-(2) zu einem einheitlichen Produkt zu kommen.

2.5 g in abs. Aether suspendiertes Benzolazo N-(p-chlorphenyl)-naphthylamin-(2) wurden nach Kühlung mit Eiswasser mit 12 ccm Sulfurylchlorid, die mit 80 ccm abs. Aether verdünnt waren, versetzt. Nach Absaugen vom ausgeschiedenen Phenyldiazoniumchlorid wurde das Filtrat auf dem Wasserbad fraktioniert eingeengt. Ausbeute 1.6 g.

Die gleiche Substanz wurde bei direkter Einwirkung von Sulfurylchlorid auf (p-Chlorphenyl) β-naphthylamin erhalten.

2 g dieses in 40 ccm abs. Aether gelösten Amins wurden nach dem Abkühlen auf -18° mit 5 ccm Sulfurylchlorid versetzt. Die hierbei ausgeschiedenen 0.4 g wurden aus Aether umkristallisiert und analysiert. Der ursprüngliche Ansatz wurde nach Zersetzung des über-

[1]) Plagemann: Smp. 207—208°; B. **15**, 485 (1882). Knapp u. Schultz: Smp. 202°; A. **210**, 190 (1881). Fieser: Smp. 202—203°; J. A. Ch. S. **48**, 2936 (1926).

[2]) Analyse von Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin.

schüssigen Sulfurylchlorids mit Eis und nach mehrfachem Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser auf dem Wasserbad fraktioniert eingeengt.

Fraktion I: 1.5 g; Zersetzungspunkt ca. 150°
Fraktion II: 0.5 g; „ „ 156°
Fraktion III: 0.1 g; „ „ 148°.

Der Zersetzungspunkt schwankt etwas je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens.

Die nachstehende Tabelle 6 enthält die Chlorwerte verschiedener aus Äther umkristallisierter Produkte.

Tabelle 6

Nr.	g Subst.	ccm n/10 $AgNO_3$	g AgCl	gef. % Chlor
1. a.	0.1167	15.30		46.5
b.	0.1254	16.44		46.5
2.	0.1540		0.2857	45.9
3. a.	0.1564	19.40		44.0
b.	0.1586		0.2902	45.2

0.5 g der Fraktion I wurden mit 1 g geschmolzenem Natriumbadacetat und 10 ccm Eisessig eine halbe Stunde im siedenden Wasser erwärmt. Hierbei schied sich die Hauptmenge des chlorierten Anilinonaphtochinons wegen seiner schweren Löslichkeit in roten, metallisch glänzenden Blättchen ab. Heiß abgesaugt, mit Eisessig, Alkohol, Wasser und Alkohol-Aether gewaschen: 0.11 g vom Schmelzpunkt 260°. Die Mutterlaugen schieden beim Erkalten noch 0.02 g vom Schmelzpunkt 256—258° ab. Das erhaltene chlorierte Anilino-naphthochinon schmolz — aus Eisessig oder Nitrobenzol umkristallisiert — konstant von 261°—262°.

Friesu. Ochwat[1]) geben für das aus 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon und p-Chloranilin erhaltene 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-1.4-naphthochinon den Schmelzpunkt 266° an. Ein von mir hergestelltes Vergleichspräparat schmolz bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol konstant vom 261—262°, Mischproben mit den aus 1 Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthylamin-(2) und aus (p-Chlorphenyl)-β-naphthylamin erhaltenen Präparaten zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Aus 1.6 g Reaktionsprodukt aus Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphtylamin-(2) wurden 0.37 g 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-1.4-naphthochinon erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol konstant von 261-262° schmolzen.

Das Verhalten des aus dem 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-2 oder aus Phenyl-β-naphthylamin über die Sulfurylchlorid-Einwirkungsprodukte gewonnenen Gemisches chlorierter Anilido-naph-

[1]) B. 56, 1299 (1923).

thochinone bei Mischschmelzpunktsproben mit 2-Anilido-3-chlor-1.4 naphthochinon und mit 2-p-(Chloranildio)-3-chlor-1.4-naphthochinon spricht für das Vorliegen eines Gemisches dieser beiden Substanzen. Setzte man die bei Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Phenyl-β-naphthylamin schließlich nach völligem Verdampfen des Aethers hinterbleibenden geringen, teils schmierigen Reste in der angegebenen Weise mit Natriumacetat und Eisessig um, so erhielt man sehr geringe Mengen (nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig gerade für Schmelzpunkts- und Mischschmelspunktsprobe ausreichend) chlorierter Anilido-naphthochinone, die für sich von 235 245° und in Mischung mit 2-(p-Chloranilino)-3-chlor-1.4-naphthochinon von 255—258° schmolzen.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf festes (p Chlorphenyl)-β-naphthylamin.

2.5 g des Amins wurden in 10 ccm auf -15° gekühltes Sulfurylchlorid eingetragen. Unter stürmischer HCl-Entwicklung — durch Kühlen wurde die Temperatur unter -10° gehalten — bildete sich eine Lösung, aus der nach Zersetzung mit Eis und Wasser durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers 3.6 g eines von selbst erstarrenden rotgelben, gepulvert gelben Produktes erhalten wurden. Nach zweimaligem Auskochen mit Methylalkohol kristallisierten nach vollständigem Lösen in dem gleichen Mittel 1.2 g einer gelben Substanz vom Schmelzpunkt 125 126°. Durch weiteres Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt man schließlich gelbe, rechteckige, flache Tafeln vom konstanten Schmelzpunkt 138.5°.

0.1448 g Subst.: 20.49 ccm n/10 $AgNO_3$ —
0.1569 g Subst.: 0.3162 g AgCl.
Gef. Cl 50.2; 49,85

Bei der Einwirkung von siedendem Sulfurylchlorid entstand das gleiche Produckt:

2.5 g Amin wurden bei Zimmertemperatur nach und nach mit 15 ccm Sulfurylchlorid übergossen, wobei das Amin unter Salzsäureentwicklung in Lösung ging. Nach beendeter Reaktion wurde die rotgelbe Lösung noch 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis zersetzt und mit Aether aufgenommen. Isoliert wurden 4.3 g einer grüngelben Substanz, die aus Methylalkohol umkristallisiert bei 138 - 139° schmolz. Eine Mischprobe mit dem durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in der Kälte erhaltenen Produkt zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Von einer weiteren Untersuchung der Substanz wurde abgesehen.

Versuche das Sulfurylchloridreaktionsprodukt aus Phenyl-β-naphthylamin durch Chlorierung mit elementarem Chlor zu gewinnen, hatten keinen Erfolg, wohl aber solche mit 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Suspension von 3.2g Azokörper in 20 ccm Eissessig fand nach anfänglicher Verfärbung nach Violett bis Schwarz Aufhellung und Abscheidung eines farblosen kristallinen Produktes statt, das bei weiterer Chlorierung wieder in Lösung ging. Dieses Produkt wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig und Aether gewaschen (0.7). Bei nicht zu langsamem Erhitzen lag der Zersetzungspunkt bei 140 - 141°, die Substanz schmolz aber nach 2 – 3 Minuten langem Verweilen bei 130° auch schon bei dieser Temperatur unter Zersetzung. Beim Behandeln mit Natriumacetat und Eisessig entstand ein bei 205° schmelzendes Gemisch chlorierter Anilino-naphthochinone.

In einer Probe des Filtrats von den 0.7 g abgeschiedenem Chlorrierungsprodukt fällt ein Zusatz von Aether Phenyldiazoniumchlorid, das durch seine Kupplungsfähigkeit gegenüber β-Naphthol erkannt wurde. Die Hauptmenge der Mutterlaugen wurde in einer Reibschale mit Wasser gefällt. Der zunächst abgeschiedene harzige Niederschlag wurde nach dem Abgießen der darüber stehenden Flüssigkeit mehrfach mit frischem Wasser durchgearbeitet, wobei ein festes, grünlich-gelbes Produkt hinterblieb. Auf Ton abgepreßt und im Exsikkator getrocknet wurden 2.1 g braunes Produkt erhalten, welches schlecht weiter zu reinigen war. Es wurde daher direkt mit 4 g Natriumacetat und 40 ccm Eisessig eine Stunde im Wasserbad erhitzt. Hierbei konnten 0.05 g rote Kristalle erhalten werden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig von 255—258° schmolzen. Eine Mischprobe mit 2-(p-Chlor-anilino)-3-chlor-1.4-naphthochinon vom Schmelzpunkt 261—262° schmolz bei 259°.

Einwirkung von konz. Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2).

3 g 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) wurden in 150 ccm Eisessig mit 15 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Beim Erhitzen ging die Farbe nach der durch den Säurezusatz infolge Salzbildung zunächst bewirkten Violettfärbung über Braungelb in Rotgelb über. Zwecks Beendigung der Reaktion wurde einige Minuten schwach zum Sieden erhitzt, wobei bereits der größte Teil des gelben Reaktionsproduktes kristallin ausfiel. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Eisessig und Alkohol gewaschen. Ausbeute 3.3 g gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 240 – 242°, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder aus Pyridin (goldgelbe Prismen) nach vorherigem Sintern unter schwacher Dunkelfärbung konstant bei 254—255° unter Zersetzung schmolzen.

Beim Versetzen der Mutterlauge mit Wasser fiel noch 1.1 g gelber Niederschlag, der aber beim Erhitzen mit Lösungsmitteln verschmierte und aus dem kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Das Filtrat von dieser gelben Wasserfällung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach dem Aufnehmen

mit wenig Wasser durch Behandeln mit Schwefelammonium auf Anwesenheit etwa gebildeten Triazoliumsalzes geprüft. Aber weder hierdurch noch durch Fällung mit Kaliumbichromat noch durch Fluorescenz konnte die Bildung von Triazoliumsalz festgestellt werden.

28.6 mg Subst.: 50.0 mg CO_2, 6.0 mg H_2O —
36.6 mg „ : 64.2 mg CO_2, 7.1 mg H_2O —
27.9 mg „ : 4.35 ccm N (735 mm, 20°) —
31.5 mg „ : 4.975 ccm N (745 mm, 24°)
$C_{16}H_9O_8N_5$. Ber. C 47.99, H 2.27, N 17.51.
Gef. C 47.7 , H 2.35, N 17.6 .
47.8 , 2.2 , 17.80.

Für das Vorliegen eines Tetranitro-phenyl-β-naphthylamins spricht auch die Löslichkeit der Substanz unter Rotfärbung in alkoholischer Kalilauge. Orientierende Versuche, das gleiche Produkt durch direkte Nitrierung von Phenyl-β-naphthylamin unter den gleichen Bedingungen zu erhalten, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis.

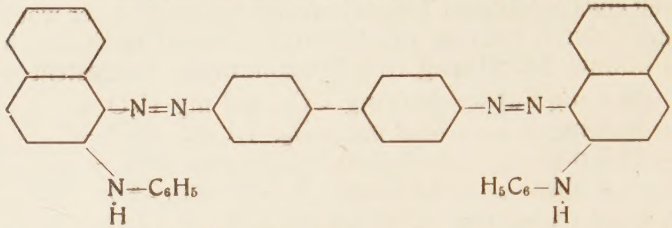
Behandlung des in Eisessig gelösten ang. Naphthophenazins mit konz. Salpetersäure führte selbst nach $^1/_4$stündigem Kochen des Ansatzes nur zum Nitrat des ang. Naphthophenazins; eine Nitrierung desselben trat nicht ein.

Läßt man an Stelle der konz. Salpetersäure konz. Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen auf 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) einwirken, so findet ausschließlich Spaltung in ang. Naphtho phenazin und Anilin statt.

Für die Abspaltung der Phenylazo-Gruppe aus dem 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure in Eisessig unter Bildung eines Tetranitro-phenyl-β-naphthylamins spricht ferner die Entstehung des gleichen Produktes bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf 1-(p-Chlorbenzolazo)-N-phenyl-naphthylamin-(2). So wurden aus 1 g unter obenstehenden Bedingungen 0.4 g halogenfreies, gelbes kristallines Reaktionsprodukt erhalten, das bei 246 – 247° unter Zersetzung schmolz. Das umkristallisierte Produkt besaß einen Schmelzpunkt von 253—254°. Eine Mischprobe mit dem aus 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) erhaltenen Tetranitro-phenyl-β-naphthylamin ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Bei einem orientierenden Versuch über die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf 1-Benzolazo-N-(p-chlorphenyl)-naphthylamin-(2) wurde nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ein bei 239—240° unter Zersetzung schmelzendes, gelbes kristallisiertes Produkt mit stark positiver Halogenprobe (nach Beilstein) erhalten. Bei der Gewinnung dieses Produktes darf man jedoch nach Abscheidung desselben nicht weiter zum Sieden erhitzen, da es sonst durch weitere Einwirkung der überschüssigen Salpetersäure wieder in Lösung geht. Diese Lösungen scheiden auch nach dem Abkühlen keine kristallinen Produkte wieder aus.

Diphenyl-4.4'-bis- [(azo 1) -N-phenyl-naphthylamin-(2)]

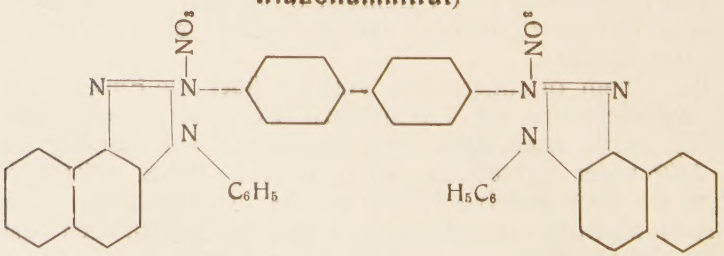


9.2 g ($^1/_{20}$ Mol) fein pulverisiertes Benzidin wurden unter kräftigem Umschütteln mit 25 ccm konz. Salzsäure und der gleichen Menge Wassers versetzt und und das gebildete Benzidinhydrochlorid durch Auffüllen mit 150 ccm heißem Wasser in Lösung gebracht. Die auf 0 bis 5° gekühlte Lösung wurde durch Zusatz einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser innerhalb 1 Minute tetrazotiert. (Tetrazolösung geprüft durch Uebersättigen einer Probe mit Natriumacetat.) Die mit der gleichen Menge Alkohol (250 ccm) versetzte Tetrazolösung ließ man unter kräftigem Rühren in eine ca. 50° warme Lösung von 22 g ($^1/_{10}$ Mol) Phenyl-β-naphthylamin in 500 ccm Alkohol langsam einlaufen. Während der Kupplung wurde nicht mehr geheizt. Der Ansatz wurde unter Ausscheidung des violetten Kupplungsproduktes zunächst viskos, später wieder dünnflüssiger. Nach Stehen über Nacht wurde das ausgeschiedene Kupplungsprodukt abgesaugt. Erhalten wurden 30 g violettes, bronzeschimmerndes Pulver. Die reine Disazoverbindung kristallisiert aus Nitrobenzol in feinen, grün bronzierenden Nädelchen vom Smp. 281—282°. Die Lösungsfarbe in Nitrobenzol ist rotviolett.

21.5 mg Subst.: 2.55 ccm N (17°, 737 mm) —
25.4 mg Subst.: 2.80 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{44}H_{32}N_6$. Ber. N 13.05.
Gef. N 13.5 , 13.0.

2.2' [4.4'—Biphenyl] -bis (α,β -naphtho-3-phenyl-1.2.3-triazoliumnitrat)



Nach dem von Krollpfeiffer[1]) angegebenen Verfahren zur Oxydation der Azoderivate von Aryl-β-naphthylaminen mit sal-

[1]) Deutsche Patentanmeldung.

petriger Säure, ihren Salzen und Estern oder mit nitrosen Gasen wurde im vorliegenden Falle wie folgt gearbeitet:

3 g in 15 ccm Eisessig suspendierte Disazoverbindung wurden nach Zusatz von 5—6 ccm Amylnitrit zwecks Vermeidung zu heftiger Reaktion vorsichtig erwärmt, wobei die in Eisessig sehr schwer lösliche Disazoverbindung langsam in Lösung ging. Nach beendeter Reaktion wurde mit etwas konz. Salpetersäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich 2.56 g derbe, braune Kristalle des gebildeten Bistriazoliumnitrats aus. Durch Fällung mit Aether schieden die Mutterlaugen weitere 1.3 g aus. Aus Eisessig unter Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure erhielt man derbe, braungelbe Kristalle, die zerrieben ein nur noch schwach gelb gefärbtes Pulver ergaben. Der Zersetzungspunkt lag bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 245°.

Die über Chlorcalcium bei Zimmertemparatur getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse auf ein 4 Moleküle Kristallwasser enthaltendes 2.2' [4.4'-Biphenyl] -bis (α,β -naphtho-3-phenyl-1.2.3-triazoliumnitrat) stimmende Stickstoffwerte. Der Trockenverlust dieser Substanz im Vakuum über P_2O_5 bei 110° stimmt ebenfalls auf diese Zusammensetzung.

25.6 mg Subst.: 3.02 ccm N (19°, 739 mm) —
30.1 mg „ : 3.52 ccm N (21°, 743 mm) —
0.3415 g „ : 0.0291 g Gewichstverlust (bei 10 mm u. 110° über P_2O_5)

$C_{44}H_{30}O_6N_8.4\,H_2O$. Ber. N 13.37, H_2O 8.59.
Gef. N 13.4 , Trocken-
13.3 , verlust: 8.5.

Die gelbe, wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen mit Schwefelammon oder nach Zusatz von etwas Alkali beim Erwärmen mit Traubenzucker oder Mercaptanen (benutzt wurde Thioglycolsäure-anilid) den Azokörper wieder aus.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des 2.2' [p.p'-Biphenyl]--bis (α,β-naphtho-3-phenyl-1.2.3-triazoliumnitrats) in Gegenwart von Baumwolle zieht das Triazoliumsalz auf die Faser auf, wobei sich diese schwach grüngelb anfärbt. Erwärmt man die so vorbehandelte Faser in einem Schwefelammoniumbad, so färbt sie sich unter Regenerierung des Disazokörpers in blauroten Tönen an; ebenso bei der Behandlung mit kalter, alkalischer Hydrosulfitlösung. Setzt man solche Ausfärbungen wenige Stunden greller Sonnenbeleuchtung aus, so erfolgt völliges Ausbleichen. Die Faser erscheint dann schwach gelblich. Durch erneutes Einbringen dieser ausgebleichten Faser in ein warmes schwefelammoniumhaltiges Bad wird in kurzer Zeit der Farbstoff regeneriert. In der gleichen Weise konnte bei einer durch Licht ausgebleichten Ausfärbung des von Witt durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure auf Phenyl-β-naphthylamin gewonnenen Azofarbstoffs der Farbstoff regeneriert werden, was nicht möglich wäre, falls — wie O. N. Witt[1]) vermutete — der Ausbleichprozeß unter Bildung des ang. Naphthophenazins verliefe.

[1]) B. 20, 571 (1887).

Lebenslauf.

Ich, Georg Peter Wolf, Sohn des Geschäftsführers Peter Wolf und seiner Ehefrau Katharina, geb. Weber, wurde am 17. Juni 1906 zu Marburg/L. geboren. Ich bin Arier.

Nach vierjährigem Besuch der Bürgerschule-Nord in Marburg trat ich Ostern 1916 in die Oberrealschule daselbst, die ich Ostern 1926 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Ich studierte dann Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg und bestand dort am 28. Februar 1929 das erste, am 9. Dezember 1930 das zweite Verbandsexamen.

Vorliegende Arbeit wurde vom Dezember 1930 bis August 1932 im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Das Rigorosum bestand ich am 17. Mai 1933. Vom Sommersemester 1933 bis Wintersemester 1934/35 weilte ich als Hörer der Philipps-Universität in Marburg.

Seit Mitte März 1935 bin ich in Berlin, um mich weiter auszubilden.

Herrn Prof. Dr. F. Krollpfeiffer-Gießen, dessen Vorarbeiten meiner Arbeit zugrunde liegen, sage ich an dieser Stelle für die unermüdliche Anteilnahme und die Unterstützung und Anregungen, die mir auch nach seiner Berufung nach Gießen meine Arbeit sehr erleichterten, meinen herzlichsten Dank.

Zugleich bin ich dem Direktor des Marburger Chem. Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Meerwein, für das mir erwiesene Wohlwollen und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu größtem Danke verpflichtet.

Meine akademischen Lehrer waren:
Anschütz, v. Auwers, Baars, Geßner, Grüneisen, Hensel, Krollpfeiffer, Kutscher, Meerwein, Schaefer, Strecker, Thiel, Tomaschek, Weigel und *Wittig*.

Ihnen allen sage ich hiermit meinen besten Dank.